

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316060

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C07D249/20
C07D249/20
C08G 18/32
C08G 63/685
C08G 64/12
// C09K 3/00

(21)Application number : 09-056190

(22)Date of filing : 11.03.1997

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(72)Inventor : MORI KOJI
DAIMON EMIKO
ISHIDA KOJI
NAKANO SHINJI
OGAWA TAKASHI
KONO KAZUHIRO
AKATA ATSUO

(30)Priority

Priority number : 08 74191 Priority date : 28.03.1996 Priority country : JP

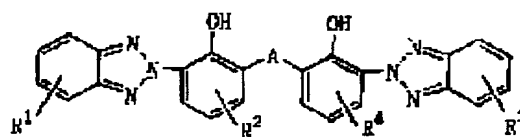
(54) BISBENZOTRIAZOLYLPHENOL COMPOUND

(57)Abstract:

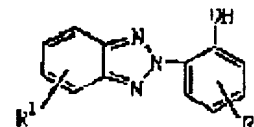
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound having an ultraviolet light- absorbing effect and useful as an ultraviolet absorber to be added to packaging materials, containers, coating materials, etc.

SOLUTION: A bisbenzotriazolylphenol compound of formula I [A is a direct bond; a 1-6C alkylene, C(CH₃)₂, etc.; R₁, R₃ are each H, a 1-4C alkyl, an aryl, a 1-4C alkoxy, a halogen; R₂, R₄ are each hydroxyl group, a 1-12C linear or branched hydroxyl], e.g. 2,2'-methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-2,4- dihydroxybenzene].

The compound of formula I is obtained e.g. by reacting a benzotriazolylphenol compound of formula II with a formaldehyde compound and further reacting the obtained Mannich base compound with a compound of formula II. A copolymer containing the compound of formula I as a copolymerization component in an amount of 0.01-70wt.% can be obtained.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2961307

[Date of registration]

06.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

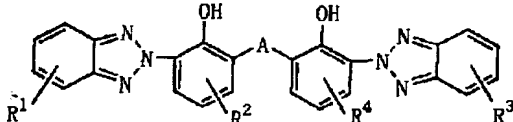
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [** 1]



The inside A of [type couples directly, or shows the alkylene group of 1-6 carbon numbers, a $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ radical, a $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)-$ radical, a $-\text{O}-$ radical, or a $-\text{NH}-$ radical. R1 and R3 are the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown. R2 and R4 are the same -- or it differs and the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl radical of a hydroxyl group or carbon numbers 1-12 is shown.] The bis-benzotriazole phenolic compound come out of and expressed.

[Claim 2] The copolymer which it comes to contain 0.01 to 70% of the weight by using a bis-benzotriazole phenolic compound according to claim 1 as a copolymerization component.

[Claim 3] The copolymer according to claim 2 whose copolymer is KOPORI carbonate, KOPORI ester, KOPORI urethane, or condominium RIURE tongue urea.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the copolymer which contains a new bis-benzotRIAZORIRU phenolic compound and this compound as a copolymerization component.

[0002]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] 2-hydroxyphenyl benzotriazol compound is known as the so-called useful ultraviolet ray absorbent, although plastics is protected from ultraviolet rays. However, conventionally, most well-known ultraviolet ray absorbents are low molecular weight compounds, therefore it was holding many troubles. For example, although the conventional benzotriazol system ultraviolet ray absorbent is a low molecular weight compound therefore, its vapor pressure is high, in case a fabricating operation is blended and carried out to resin, it transpires, and work environment is polluted or it is known that problems, such as soiling metal mold, will arise. Furthermore, the conventional ultraviolet ray absorbent was an addition mold, since it was used for base resin, only mixing, bleed out of it was not able to be carried out with time from the front face of the once acquired Plastic solid or a paint film, or was not able to flow out with the water which contains rain and a detergent in an operating environment, and was not able to give light stability to a product for a long period of time.

[0003] Then, some approaches of solving the trouble which the above-mentioned conventional low-molecular ultraviolet ray absorbent holds by macromolecule-izing the above-mentioned low molecular weight compound are proposed.

[0004] For example, the macromolecule ultraviolet ray absorbent obtained from a polymerization nature benzotriazol compound is indicated by JP,38-25036,A, JP,60-51181,A, and JP,61-112062,A. However, it is only being able to use for copolymerization with an addition polymerization nature monomer, and these compounds cannot be applied to the polymer manufactured by the polycondensation reaction.

[0005] In JP,2-188581,A and JP,3-200788,A, the benzotriazol compound of the condensation polymerization nature which has two or more carboxyl groups in intramolecular is indicated. However, even if these compounds are usable to manufacture of polyester or a polyamide so that clearly also from the structure, its degradation by ultraviolet rays is especially remarkable, and they are not applicable to manufacture of a polycarbonate or polyurethane with a problem.

[0006] Moreover, the benzotriazol compound and bis-benzotriazol compound which have two or more hydroxyalkyl radicals are indicated by JP,4-20913,B. However, the hydroxyalkyl radical is introduced by the ester bond, and these compounds trigger a hydrolysis reaction or an ester exchange reaction, when this compound is used as a comonomer of a condensation polymerization reaction. Carrying out a polymerization at the case where a polymerization is carried out under alkali conditions, or an elevated temperature divides this in the polyester manufacture called for, and it poses a problem. In addition, in order that the benzotriazol compound which has the carboxyl group which carries out a byproduction, and an ester group may act as a halt agent, in case it is going to raise polymerization degree, it often becomes a failure.

[0007] Furthermore, the polycarbonate which has the weatherability which the benzotriazol compound with which it dimerized used for JP,3-39326,A as a copolymerization monomer of polycarbonate manufacture of this dimerization compound is indicated by JP,55-39180,B, respectively. However, when the above-mentioned dimerization compound is used as a copolymerization monomer of a polycarbonate, it is not avoided that the phenolic hydroxyl group which is an indispensable functional group participates in a polymerization reaction, and is lost when discovering an ultraviolet absorption function in the case of a copolymerization reaction. Consequently, lightfastness satisfied with the polycarbonate obtained with a

natural thing cannot be given.

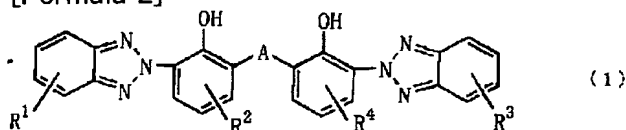
[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, this invention person succeeds in obtaining the new compound which has the ultraviolet absorption effectiveness, and came to complete this invention here.

[0009] That is, the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention is reference a non-indicated new molecular entity, and is expressed with the following general formula (1).

[0010]

[Formula 2]



[0011] The inside A of [type couples directly, or shows the alkylene group of 1-6 carbon numbers, a -C(CH₃)₂-radical, a -C(C₂H₅)(CH₃)-radical, a -O-radical, or a -NH-radical. R₁ and R₃ are the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, or a halogen atom is shown. R₂ and R₄ are the same -- or it differs and the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl radical of a hydroxyl group or carbon numbers 1-12 is shown.]

The bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound expressed with the above-mentioned general formula (1) of this invention is useful as an ultraviolet ray absorbent. That is, the bis-benzotriazol phenolic compound of this invention has the good ultraviolet absorption engine performance, its vapor pressure is very low, and since thermal stability is high, it is useful as an addition mold ultraviolet ray absorbent.

[0012] The bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention does not transpire, even if it blends to the resin which needs an elevated temperature like engineering plastics at the time of shaping and carries out melting shaping.

[0013] Furthermore, although it can introduce into a polyester principal chain and reacts with isocyanate in order to be able to introduce into a polycarbonate principal chain since the compound which has two hydroxyalkyl radicals in intramolecular among the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compounds of this invention reacts with a phosgene, and to react with dicarboxylic acid or dicarboxylic acid ester therefore, it has many outstanding descriptions it is featureless to the conventional ultraviolet ray absorbent -- it can introduce into a urethane resin principal chain.

[0014] Since the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention may copolymerize with a polycondensation nature monomer, it can introduce an ultraviolet ray absorbent unit into the inside of the principal chain of the polymers (for example, a polycarbonate, polyester, polyurethane, etc.) obtained at a polycondensation reaction, or a side chain at a rate of arbitration mostly by the chemical bond. The copolymer of the ultraviolet absorption nature obtained as a result does not lose the ultraviolet absorption engine performance with heating at the time of a fabricating operation, and does not transpire.

Furthermore, since an ultraviolet ray absorbent does not carry out bleed out from the Plastic solid containing this, weatherability sufficient for a long period of time for a product can be given.

[0015] In case the comonomer in which this compound, this, and copolymerization are possible is made to react in the case of the bis-benzotriazol phenolic compound of this invention which has two or more reactant high hydroxyalkyl radicals in intramolecular and a copolymer is obtained, an ultraviolet absorption unit can be introduced into the interior of the principal chain of a polymer by the copolymerization presentation of arbitration, without losing a phenolic hydroxyl group. Therefore, the obtained copolymer can hold the ultraviolet absorption ability which was excellent in the benzotriazol phenolic compound 100%.

[0016] Furthermore, since it is very low, and decomposition temperature is also as remarkable as 350 degrees C or more and vapor pressure is high, even when presenting condensation polymerization with this at an elevated temperature, the bis-benzotriazol phenolic compound of this invention cannot cause evapotranspiration, decomposition, etc. to reaction time, and can manufacture a weatherproof polycondensation polymer with very sufficient yield with the molecular weight of arbitration.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Each radical shown in the above-mentioned general formula (1) is more specifically as follows, respectively.

[0018] As an alkylene group of carbon numbers 1-6, methylene, ethylene, trimethylene, 2-methyl trimethylene, 2, and 2-dimethyl trimethylene, 1-methyl trimethylene, methyl methylene, ethyl methylene,

tetramethylen, pentamethylene, a hexamethylene radical, etc. can be mentioned, for example.

[0019] As an alkyl group of carbon numbers 1-4, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, etc. can be mentioned, for example.

[0020] Phenyl, a naphthyl group, etc. which have had the alkyl group of carbon numbers 1-4, the alkoxy group of carbon numbers 1-4, the halogen atom, etc. on a phenyl ring as an aryl group can be mentioned.

[0021] As an alkoxy group of carbon numbers 1-4, it can mention methoxy and ethoxy ** propoxy, isopropoxy, butoxy one, tert-butoxy, etc., for example.

[0022] As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example.

[0023] As the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-12 For example, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, 1-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 2, 3-dihydroxy propyl, 4-hydroxy butyl, 1 and 1-dimethyl-2-hydroxyethyl, 5 and 5, 4-trihydroxy pentyl, 5-hydroxy pentyl, 6-hydroxy hexyl, 1-hydroxy isopropyl, 2-methyl-3-hydroxypropyl, 7-hydroxy heptyl, 8-hydroxy octyl, The shape of a straight chain and the branched-chain alkyl group of the carbon numbers 1-12 which have 1-3 hydroxyl groups, such as 9-hydroxy nonyl, 10-hydroxy DESHIRU, 11-hydroxy undecyl, and 12-hydroxy dodecyl, can be mentioned.

[0024] In the compound of this invention expressed with the above-mentioned general formula (1), the compound both R2 and whose R4 are the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl radicals of carbon numbers 1-12 is desirable, and especially the compound whose A is a methylene group also in it is desirable.

[0025] The example of the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention is shown below.

[0026] 2 and 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-2 and 4-dihydroxybenzene]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(hydroxymethyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUOMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUOMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUOMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol]

2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUOMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol]

3, 3-[2, and 2'-screw [6- The (2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]] propane 2,

2-[2 and 2'-screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]] butane 2, 2'-screw

[6- (2H-benzotriazol-2-IRU)-4- The phenol] ether 2, 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-

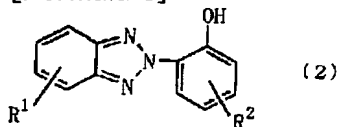
hydroxyethyl) phenol] amine 2, 2'-screw [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4- (2-hydroxyethyl) The phenol]

sulfide 2, 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] sulfoxide 2, 2'-screw [6-

(2H-benzotriazol-2-IRU)-4- (2-hydroxyethyl) (2-hydroxyethyl) Phenol] sulfone.

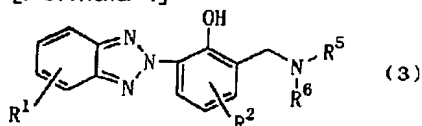
[0027] The bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention expressed with the above-mentioned general formula (1) is a general formula [0028], for example, when a desirable example is shown, although it may be manufactured by various approaches.

[Formula 3]



[0029] [--- the same as the above the inside R1 and R2 of a formula.] Come out, the benzothoria ZORIRU phenolic compound expressed is made to react with an amine compound and formaldehyde in a solvent, and it is a general formula [0030].

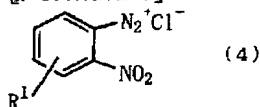
[Formula 4]



[0031] It is the same as the above the inside R1 and R2 of [type. R5 and R6 are the same — or it differs and a hydrogen atom or a carbon number shows the alkyl group of 1-8. Or R5 and R6 may be combined mutually.] It comes out, considers as the MANNIHHI base compound expressed, and can manufacture by making this MANNIHHI base compound and the benzothoria ZORIRU phenolic compound of the above-mentioned general formula (2) react further.

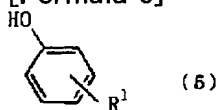
[0032] The benzothoria ZORIRU phenolic compound expressed with the general formula (2) used as a start raw material is a well-known compound, for example, can be manufactured according to an approach given in JP,6-53733,B. Namely, the general formula which the ortho nitroaniline compound and the sodium nitrite were made to react, and was prepared [0033]

[Formula 5]



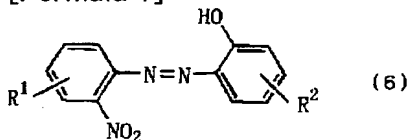
[0034] [— the same as the above the inside R1 of a formula.] The diazonium salt and the general formula [0035] which are come out of and expressed

[Formula 6]



[0036] [— the same as the above the inside R2 of a formula.] It comes out, azo coupling of the phenol expressed is carried out under basic conditions, and it is a general formula [0037].

[Formula 7]



[0038] [— the same as the above the inside R1 and R2 of a formula.] The benzothoria ZORIRU phenolic compound expressed with a general formula (2) can manufacture easily by coming out, obtaining 2-[(2-nitrophenyl) azo] phenolic compound expressed, and returning this compound under basic conditions succeedingly.

[0039] The benzothoria ZORIRU phenolic compound of a general formula (2) is made to react with an amine compound and formaldehyde in a solvent, and it explains below about the reaction which obtains the MANNIHHI base compound of a general formula (3).

[0040] The MANNIHHI base compound of a general formula (3) is manufactured by making the benzothoria ZORIRU phenolic compound of a general formula (2) react under 1.0-3.0Eq existence of an amine compound and formaldehyde in a solvent for 1 to 30 hours, respectively.

[0041] Especially as an amine compound, there is no definition and a well-known thing can be used widely conventionally here. Specifically, annular amines, such as secondary amines, such as primary amines, such as monomethylamine, a monoethyl amine, a monopropyl amine, a monobutyl amine, a mono-amyl amine, and mono-hexylamine, and dimethylamine, diethylamine, G n propylamine, diisopropylamine, G n butylamine, G tert butylamine, diisobutylamine, diamylamine, a dihexyl amine, ethyl monomethylamine, methyl isopropylamine, and ethyl isopropylamine, and also a morpholine, a piperidine, and a pyrrolidine derivative, are used preferably.

[0042] Moreover, especially as formaldehyde, there is no definition and a well-known thing can be used widely conventionally. Specifically, annular oligomer, such as straight chain-like oligomer, such as formaldehyde and its water solution, and a paraformaldehyde, or a trioxane, and tetra-oxy-methylene, etc. can use it preferably.

[0043] As a solvent, each well-known thing which does not affect a reaction can be used, for example, ester, such as ether, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as lower alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, and a tert-butanol, the petroleum ether, a hexane, and a heptane, benzene, toluene, and a xylene, diethylether, dibutyl ether, a tetrahydrofuran, and dioxane, ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, is mentioned. These are used independently, or according to the object, two or more kinds can use them, mixing. Although

especially the amount of the solvent used is not restricted and can be suitably selected from large within the limits according to the ease of churning, reaction temperature, and the solubility of a substrate, 50 - 500 % of the weight is usually desirable to the benzothoria ZORIRU phenolic compound of a general formula (2).

[0044] 20-200 degrees C of reaction temperature are preferably chosen suitably according to the class of solvent in 30-150 degrees C.

[0045] The bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound expressed with the general formula (1) of this invention can be manufactured the MANNIHHI base compound of the general formula (3) obtained above, and by making the benzothoria ZORIRU phenolic compound of the above-mentioned general formula (2) of this molar quantity react under existence of an alkali catalyst and in a solvent mostly with this for 1 to 100 hours.

[0046] as the alkali catalyst used here -- inorganic bases, such as alkali-metal alkoxides, such as sodium methoxide, a sodium ethoxide, sodium-n-propoxide, and sodium isopropoxide, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, and potassium carbonate, etc. -- desirable -- these -- one sort -- or two or more sorts may use it, mixing. Although especially the amount of this alkali catalyst used is not limited, it is desirable to use 0.01 to 10% of the weight to the MANNIHHI base compound of a general formula (3).

[0047] It cannot be restricted especially as a solvent, the well-known thing which does not affect a reaction can be used, for example, ester, such as ether, such as aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as lower alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, and a tert-butanol, the petroleum ether, a hexane, and a heptane, benzene, toluene, and a xylene, diethylether, dibutyl ether, a tetrahydrofuran, and dioxane, ethyl acetate, propyl acetate and butyl acetate, can be mentioned These are used independently, or according to the object, two or more kinds may use them, mixing. Although especially the amount of the solvent used is not restricted and can be selected according to the ease of churning, reaction temperature, and the solubility of a substrate, 50 - 500 % of the weight is usually desirable to the MANNIHHI base compound of a general formula (3).

[0048] 20-200 degrees C of reaction temperature are preferably chosen timely according to the class of solvent in 30-150 degrees C.

[0049] The bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention expressed with the above-mentioned general formula (1) has the good ultraviolet absorption engine performance, and its vapor pressure is very low, and it is very effective to various resin to especially fabricate at an elevated temperature from thermal stability being high as an ultraviolet ray absorbent including the engineering plastics called for. Although it is not restricted especially as engineering plastics but a well-known thing can be used, polypropylene, annular polyolefine, polystyrene, ABS plastics, styrene maleimide resin, polyphenylene ether, denaturation polyphenylene ether, a polycarbonate, polyacetal, a polyamide, polyphenylene sulfide, polyester, a liquid crystal polymer, amorphous engineering plastics, polyimide, the poly ketone, polyurethane, etc. can be mentioned, for example. It can be preferably used to a polycondensation nature polymer, for example, a polycarbonate, polyester, polyurethane, etc. also especially in these.

[0050] When blending the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention with the above-mentioned resin, it is good to make resin contain this compound so that it may usually become 0.1 - 20% of the weight of the range preferably 0.01 to 30% of the weight to the total quantity of this compound and resin. When there is a possibility that the weatherability of resin may become inadequate when a content is less than 0.01 % of the weight, and exceeding 30 % of the weight, there is a possibility of spoiling the mechanical physical properties of resin.

[0051] Moreover, the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention can blend further other additives, for example, light stabilizer, an antioxidant, a plasticizer, a flame retarder, an antistatic agent, a filler, a pigment, a coloring agent, etc. with the ultraviolet ray absorbent which it comes to blend with the above-mentioned resin if needed.

[0052] A polymer can be made to be able to contain the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention in the phase of the arbitration of the production process of resin (polymer), and it can also be made to contain before shaping of a polymer, or during shaping according to a conventional method.

[0053] Although it can only dissolve and the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention can be made to contain in the polymer which needs it, it is desirable to introduce into the principal chain of a polymer or a side chain by carrying out copolymerization of this compound to this and the comonomer which can be copolymerized, and forming chemical bonds of **, such as carbonate association, an ester bond, ether linkage, and a urethane bond. However, both going into the principal chain of a polymer are

restricted when R2 and R4 are the shape of a straight chain and the branched-chain hydroxyalkyl radicals of carbon numbers 1-12 in the above-mentioned general formula (1). The copolymer which has the advanced lightfastness which does not lose ultraviolet absorption ability thus by the elution from which it comes to constitute a bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound as a copolymerization component or evapotranspiration of this invention can be obtained with the molecular weight of arbitration.

[0054] Although it will not be limited especially if this is the copolymer contained as a copolymerization component as a copolymer in which the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of this invention is contained as a copolymerization component, KOPORI carbonate, KOPORI ester, KOPORI urethane, or condominium RIURE tongue urea is important especially.

[0055] The manufacture approach of those polymers as well as [the KOPORI carbonate in this invention, KOPORIESUERU, KOPORI urethane, and condominium RIURE tongue urea / except that the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) is introduced into the polymer principal chain as a copolymerization component / and] the conventional polycarbonate, polyester, polyurethane, or polyurethane urea applies to the process of the conventional polycarbonate, polyester, polyurethane, or polyurethane urea correspondingly.

[0056] For example, the KOPORI carbonate of this invention is manufactured by the approach shown below, for example, interfacial polymerization, the approach using a pyridine, etc.

[0057] That is, in interfacial polymerization, in the two phase system of an organic solvent inactive for a reaction, and an alkali water solution, under existence of a **** molecular-weight modifier thru/or an end halt agent, after making the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound expressed with a general formula (1), and a dihydric-phenol system compound react with a phosgene, polymerization catalysts, such as a tertiary amine or quaternary amine, can be added, copolymerization can be performed, and the KOPORI carbonate made into the object can be manufactured. The **** activity of the approach of adding the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) conversely, and carrying out copolymerization to them after preparing the dichloro formate of a dihydric-phenol system compound to the method of adding a dihydric-phenol system compound and performing a polymerization reaction after making the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) reacting with a phosgene in this approach and considering as dichloro formate, and reverse previously etc. can be carried out.

[0058] Moreover, by the pyridine method, the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound, the dihydric-phenol system compound and **** molecular-weight modifier thru/or end halt agent of a general formula (1) can be dissolved in the mixed solvent of a pyridine or a pyridine, and an organic solvent inactive for a reaction, a phosgene can be blown, and direct KOPORI carbonate can be obtained.

[0059] As a dihydric-phenol system compound used in the case of manufacture of KOPORI carbonate A well-known thing can be used widely conventionally. For example, screw (4-hydroxyphenyl) methane, The screw (4-hydroxyphenyl) ether, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfoxide, screw (4-hydroxyphenyl) SURUHIDO, Screw (4-hydroxyphenyl) ketone, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2, and 2-screw (4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy - 3, 5-dichlorophenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-BUROMO phenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-chlorophenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) propane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane etc. is mentioned. These may use one kind or two sorts or more of mixture as a copolymerization component.

[0060] As a polymerization catalyst, a well-known thing can be used widely conventionally, for example, quarternary ammonium salt, such as tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine, tributylamine, tripropylamine, trihexyl amine, tridecyl amine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, a pyridine, a quinoline, and dimethylaniline, trimethyl benzyl ammonium chloride, tetramethyl ammonium chloride, and triethyl benzyl ammonium chloride, etc. is mentioned.

[0061] Moreover, a thing inactive for a reaction as a reaction solvent is desirable, for example, ether, such as aromatic hydrocarbon, such as halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, a carbon tetrachloride, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, benzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, diethylether, and dibutyl ether, etc. is mentioned, and these organic solvents are independent, or can mix and use two or more kinds. Moreover, the solvent which has water, such as ketones except said, ester, or nitril, and compatibility by request may be mixed with other solvents, and a mixed solvent may use it within water and the limit which is not dissolved thoroughly.

[0062] the compound which usually has the phenolic hydroxyl group of monovalence as a molecular weight modifier thru/or an end halt agent, for example, a phenol, the p-third butylphenol, tribromophenol, long-

chain alkylphenol, etc. -- it is -- the amount used -- all condensation polymerization monomers (a bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound, a dihydric-phenol system compound, and phosgene) -- receiving -- 0.5-50-mol % -- it is 1-30-mol % preferably. Moreover, these may be used independently or may be used together two or more kinds.

[0063] To a comonomer (dihydric-phenol system compound), 0.01 to 99.9% of the weight, preferably, the amount of the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound used of the general formula (1) used for manufacture of KOPORI carbonate is 0.1 - 70 % of the weight, and the mixture of one kind or two sorts or more of comonomers may be used for it.

[0064] although the KOPORI carbonate resin of this invention is what manufactures each above-mentioned component as indispensable -- a branching-ized agent -- a condensation polymerization monomer -- receiving -- 0.01-3-mol % -- it can use together in [0.1-1.0 mol] % preferably, and can also consider as branching-ized KOPORI carbonate.

[0065] As a branching-ized agent, it is FURORO glycine, 2, and 6-dimethyl - 2, 4, a 6-Tori (4-hydroxyphenyl)-2-heptene, 2, 6-dimethyl - 2, 4, a 6-Tori (4-hydroxyphenyl)-3-heptene, 1, 3, 5-Tori (2-hydroxyphenyl) ethane, 2, 6-screw (2-hydroxyphenyl) benzole, Polyhydroxy compound [, such as 1, 1, and 1-Tori (4-hydroxyphenyl) ethane, 2, and 6-screw (2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methyl phenol,] and 3, and 3-screw (4-hydroxy aryl) oxy-indole, 5-chloro isatin, Isatins, such as 5, 7-dichloro isatin, and 5-BUROMO isatin, can be illustrated.

[0066] The KOPORI ester of this invention is manufactured by the approach shown below.

[0067] That is, an ester exchange reaction with the low-grade alkyl ester of dicarboxylic acid is performed for the mixture of diol and the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1), a polycondensation reaction is further performed following this, the polycondensation reaction by the dehydration condensation of the method of obtaining the KOPORI ester made into the object or the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) and diol, and dicarboxylic acid is performed, and KOPORI ester is manufactured by the approach of obtaining KOPORI ester etc.

[0068] the amount of the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound used of the general formula (1) used for manufacture of KOPORI ester -- a comonomer (diol and dicarboxylic acid) -- receiving -- 0.01 - 50-mol % -- it is 0.1 - 30-mol % preferably. When loadings are less than [0.01 mol %], it becomes difficult to give sufficient weatherability for the KOPORI ester obtained, and when 70-mol % is exceeded, there is a possibility of reducing the physical properties of the KOPORI ester obtained. Moreover, one kind or two sorts or more of mixture may be used as a comonomer.

[0069] As diol, a well-known thing can be used widely conventionally, for example, ethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, nonamethyleneglycol, cyclohexane dimethanol, a diethylene glycol, etc. are mentioned. These may be used with one kind or two sorts or more of mixture. Furthermore, the multifunctional compound more than trivalence, for example, a glycerol, trimethylol propane, a PENTAE lisle toll, trimellitic acid, trimesic acid, pyromellitic acid, etc. may be contained as a comonomer in the range in which melting shaping is possible.

[0070] Moreover, as dicarboxylic acid, a well-known thing can be used widely conventionally, for example, aliphatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series dicarboxylic acid, such as terephthalic-acid, isophthalic acid, 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid, an adipic acid, an azelaic acid, and a sebacic acid, is mentioned. Although especially the amount of the dicarboxylic acid used is not limited, to the monomer whole quantity, it is desirable that it is more than 50 mol %, and these may be used with one kind or two sorts or more of mixture.

[0071] The KOPORI urethane in this invention is manufactured by the approach shown below.

[0072] Namely, the method of manufacturing the KOPORI urethane made into the object by the polyaddition reaction with diisocyanate, a glycol, and the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1), How to manufacture the KOPORI urethane by the reaction of the bis-chloroformate of the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) and the bis-chloroformate of a glycol, and diamine under dehydrochlorination agent existence, Or although the approach of manufacturing by the ester exchange reaction with bis-carbamate, a glycol, and the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) etc. is mentioned, the approach using diisocyanate is especially industrially desirable.

[0073] the amount of the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound used of the general formula (1) used for manufacture of KOPORI urethane -- a copolymer (KOPORI urethane which consists of a bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound, diisocyanate, and a glycol) -- receiving -- 0.1 - 50-mol % -- it is 1 - 30-mol % preferably. When loadings are less than [0.1 mol %], it becomes difficult to give sufficient weatherability for the KOPORI urethane obtained, and when 50-mol % is exceeded, there is a possibility of

reducing the physical properties of the KOPORI urethane obtained. Moreover, these may be used with one kind or two sorts or more of mixture.

[0074] A well-known thing can be conventionally used for diisocyanate widely, for example, aromatic series diisocyanate, such as aliphatic series diisocyanate [, such as propylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, nano methylene diisocyanate and cyclohexane diisocyanate,], 1, 4-phenylene diisocyanate, 1, 3-phenylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, and 4-tolylene diisocyanate, etc. is mentioned. Although especially the amount of the diisocyanate used is not limited, to the monomer whole quantity, it is desirable that it is more than 50 mol %, and these may be used with one kind or two sorts or more of mixture.

[0075] As a glycol, a well-known thing can be used widely conventionally, for example, ethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, a heptamethylene glycol, hexamethylene glycol, octamethylene diol, nonamethyleneglycol, cyclohexane dimethanol, a diethylene glycol, etc. are mentioned, and these may be used with one kind or two sorts or more of mixture.

[0076] As bis-carbamate used for an ester exchange reaction with a glycol, moreover, propylene bis-ethyl carbamate, Tetra-methylenebis ethyl carbamate, hexa methylenebis ethyl carbamate, Nano methylene JIBISU ethyl carbamate, cyclohexane JIBISU ethyl carbamate, Propylene bis-n-propyl carbamate, tetra-methylenebis n-propyl carbamate, Hexa methylenebis n-propyl carbamate, propylene bis-carbamic acid n-butyl, Aliphatic series bis-carbamate, such as tetra-methylenebis carbamic acid n-butyl and hexa methylenebis carbamic acid n-butyl, 1, 4-phenylene bis-ethyl carbamate, 1, 3-phenylene bis-ethyl carbamate, 2, 6-tolylene bis-ethyl carbamate, 2, 4-tolylene bis-ethyl carbamate, 1, 4-phenylene bis-n-propyl carbamate, 1, 3-phenylene bis-n-propyl carbamate, 2, 6-tolylene bis-n-propyl carbamate, 2, 4-tolylene bis-n-propyl carbamate, 1, 4-phenylene bis-carbamic acid n-butyl, 1, 3-phenylene bis-carbamic acid n-butyl, 2, 6-tolylene bis-carbamic acid n-butyl, 2, 4-tolylene bis-carbamic acid Aromatic series bis-carbamate, such as n-butyl, etc. is mentioned. Although especially the amount of the bis-carbamate used is not limited, to the monomer whole quantity, it is desirable that it is more than 50 mol %, and these may be used with one kind or two sorts or more of mixture.

[0077] In addition, the ultraviolet absorption nature copolymer from which it comes to introduce the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound of a general formula (1) by the chemical bond into a principal chain or a side chain may use this independently, and may blend and use it in the case of the manufacture as an ultraviolet ray absorbent of a non-volatile of this of a resin constituent. When the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound unit of a general formula (1) uses the ultraviolet absorption nature copolymer introduced by the chemical bond into the principal chain or the side chain, diluting it with a polymer with this and compatibility, as for the bis-benzoTORIAZORIRU phenolic compound unit of a general formula (1), it is desirable to use it in the range whose content of this unit under polymer presentation after dilution is usually 0.01 - 30 % of the weight.

[0078] Moreover, other additive, for example, light stabilizer, antioxidant, flame retarder, antistatic agent, plasticizers, fillers, pigments, coloring agents, etc. can be further blended with the constituent with which the copolymer and copolymer of this invention were blended if needed.

[0079] Since the constituent with which the copolymer and copolymer of this invention were blended has the outstanding ultraviolet absorption ability, it demonstrates the engine performance especially in the application asked for advanced weatherability.

[0080] It can fabricate like the usual polymer, and can fabricate by the well-known shaping approach, for example, injection molding, extrusion molding, blow molding, 2 shaft centrifugal blow molding, press forming, melt spinning, etc., a suitable solvent and a suitable drainage system can be dissolved or distributed, and the constituent with which the copolymer and copolymer of this invention were blended can also be used as a coating.

[0081] Since the Plastic solid acquired from the constituent with which the copolymer and copolymer of this invention were blended has advanced weatherability, it demonstrates the engine performance especially in the activity scene directly exposed to ultraviolet rays or sunlight, for example, building materials, a carport, a noise buffer wall, the film for agriculture-and-manufacturing business and a sheet, a weatherproof coating, weatherproof fiber, etc.

[0082] Moldingses obtained from the constituent with which the copolymer and copolymer of this invention were blended, such as a packing material and a container coating material, are excellent in ultraviolet absorption ability, and protecting contents can use them for the application searched for suitably by intercepting ultraviolet rays.

[0083]

[Example] An example is given to below and this invention is explained concretely. In the following

examples, that it is only with the "section" means the "weight section."

[0084] 15.4g (110 millimol) of example 1 ortho nitroaniline was added into 42ml of concentrated hydrochloric acid, and after agitating at 70 degrees C for about 30 minutes, it cooled to 0 degree C using the ice bath. Next, the water solution which dissolved in 28ml of water and prepared 7.9g (110 millimol) of sodium nitrites beforehand was dropped in about 1 hour. At this time, the temperature of mixture was kept at 5 degrees C or less. It agitated below 5 more degrees C for 1 hour, and the diazonium salt of ortho nitroaniline was prepared.

[0085] Example 24-chloro-2-nitroaniline 19.2g (110 millimol) was added into 42ml of concentrated hydrochloric acid, and after agitating at 70 degrees C for about 30 minutes, it cooled to 0 degree C using the ice bath. Next, the water solution which dissolved in 28ml of water and prepared 7.9g (110 millimol) of sodium nitrites beforehand was dropped in about 1 hour. At this time, the temperature of mixture was kept at 5 degrees C or less. It agitated below 5 more degrees C for 1 hour, and the diazonium salt of a 4-chloro-2-nitroaniline was prepared.

[0086] Example 3p-hydroxy phenethyl alcohol 13.8g (100 millimol), 4.0g (100 millimol) of sodium hydroxides, and 30g (0.36 millimol) of sodium carbonates were dissolved in 150ml water, and the diazonium salt solution of hydrochloric acid of the ortho nitroaniline prepared in the example 1 was dropped in about 1 hour. At this time, the temperature of mixture was kept at about 15 degrees C. After dropping, when the crystal which deposited after agitating at a room temperature for 12 hours was carried out the ** exception and carried out reduced pressure drying, 27.6g of 4-(2-hydroxyethyl)-2-[(2-nitrophenyl) azo] phenols was obtained as a red crystal (94% of yield, 97% of purity).

[0087] 1 H-NMR(CDCl₃): delta=2.92 (t, 2H, CH₂), 3.92 (t, 2H, CH₂OH) 7.03 (d, 1H, Ar-H), 7.30 (dd, 1H, Ar-H), 7.60 (t, 1H, Ar-H), 7.74 (t, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, Ar-H), 8.10 (d, 1H, Ar-H), 12.22 (s, 1H, Ar-OH).

[0088] Example 4p-hydroxy phenethyl alcohol 13.8g (100 millimol), 4.0g (100 millimol) of sodium hydroxides, sodium carbonate 30g (0.36 millimol) was dissolved in 150ml water, and the diazonium salt solution of hydrochloric acid of the 4-chloro-2-nitroaniline prepared in the example 2 was dropped in about 1 hour. When the same actuation as an example 3 was performed below, 23.7g of 4-(2-hydroxyethyl)-2-[(4-chloro-2-nitrophenyl) azo] phenols was obtained as a red crystal (72% of yield, purity 98%).

[0089] 1 H-NMR(CDCl₃): delta=2.92 (t, 2H, CH₂), 3.92 (t, 2H, CH₂OH) 7.03 (d, 1H, Ar-H), 7.30 (dd, 1H, Ar-H), 7.70 (d, 1H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, Ar-H), 8.08 (s, 1H, Ar-H), 12.14 (s, 1H, Ar-OH).

[0090] Example 54-(3-hydroxypropyl) phenol 15.2 g (100 millimol), sodium-hydroxide 4.0 g (100 millimol), and 30g (0.36 millimol) of sodium carbonates were dissolved in 150ml water, and the diazonium salt solution of hydrochloric acid of the ortho nitroaniline prepared in the example 1 was dropped in about 1 hour. When the same actuation as an example 3 was performed below, 29.1g of 4-(3-hydroxypropyl)-2-[(2-nitrophenyl) azo] phenols was obtained as a red crystal (yield 91%, 94% of purity).

[0091] 1 H-NMR(CDCl₃): delta=1.89 (q, 2H, and Ar-CH₂-), 2.65 (t, 2H, CH₂) 3.70 (t, 2H, CH₂OH), 7.03 (d, 1H, Ar-H) 7.30 (dd, 1H, Ar-H), 7.60 (t, 1H, Ar-H), 7.74 (t, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, Ar-H), 8.10 (d, 1H, Ar-H), 12.22 (s, 1H, Ar-OH).

[0092] it compounded in the example 6 example 3 -- rough -- 4-(2-hydroxyethyl)-2-[(2-nitrophenyl) azo] phenol 5.39g (18 millimol) was dissolved in 18ml of 2N-sodium-hydroxide water solutions. Next, 9ml of 25%-sodium-hydroxide water solutions and 5.4g (83 millimol) of zinc powder prepared beforehand were added simultaneously in about 3 hours. It agitated for about 2 hours, after carrying out temperature up of the reaction mixture to 70 degrees C. Next, after cooling a reaction mixture to a room temperature, the inorganic substance was carried out the ** exception. The mother liquor obtained here was acidified using concentrated hydrochloric acid. When it recrystallized in toluene after carrying out the crystal which deposited at this time a ** exception, the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol was obtained as a 3.70g light yellow crystal (70% of yield, 87% of purity).

[0093] 1 H-NMR(CDCl₃): delta=2.92 (t, 2H, CH₂), 3.93 (t, 2H, CH₂OH), 7.15 (d, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, 1H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H) and 7.94 (m, 2H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, Ar-H), 11.22 (s, 1H, Ar-OH).

[0094] it compounded in the example 7 example 4 -- rough -- 4-(2-hydroxyethyl)-2-[(4-chloro-2-nitrophenyl) azo] phenol 5.91g (18 millimol) was dissolved in 18ml of 2N-sodium-hydroxide water solutions. Next, 9ml of 25%-sodium-hydroxide water solutions and 5.4g (83 millimol) of zinc powder prepared beforehand were added simultaneously in about 3 hours. When the same actuation as an example 6 was performed below, the 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol was obtained as a 4.02g light yellow crystal (68% of yield, 88% of purity).

[0095] 1 H-NMR(CDCl₃): delta=2.85 (t, 2H, CH₂), 3.85 (t, 2H, CH₂OH) 7.05 (d, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 1H, Ar-H), 7.82 (d, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H), 8.16 (s, 1H, Ar-H), 10.82 (s, 1H, Ar-OH).

[0096] it compounded in the example 8 example 5 -- rough -- 4-(3-hydroxypropyl)-2-[(2-nitrophenyl) azo] phenol 5.60g (18 millimol) was dissolved in 18ml of 2N-sodium-hydroxide water solutions. Next, 9ml of 25%-sodium-hydroxide water solutions and 5.4g (83 millimol) of zinc powder prepared beforehand were added simultaneously in about 3 hours. When the same actuation as an example 6 was performed below, the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol was obtained as a 3.92g light yellow crystal (72% of yield, 89% of purity).

[0097] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =1.89 (q, 2H, and Ar-CH₂-), 2.67 (t, 2H, CH₂) 3.78 (t, 2H, CH₂OH), 7.15 (d, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, 1H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.94 (m, 2H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, Ar-H), 11.22 (s, 1H, Ar-OH).

[0098] 25.5g [of refined materials] (0.1 mols) and 80%-paraformaldehyde 5.2g and diethylamine 11.0g (0.15 mols) of a 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol compounded in the example 9 example 6 were dissolved in n-butanol 25ml, and the heating rotary flow was carried out at 105 degrees C for 24 hours. After reaction termination, when a solvent and residual raw materials were collected under reduced pressure, the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl)-6-(N and N-diethyl aminomethyl) phenol which is the specified substance was obtained as 34.7g brown oil (yield 98.9%, purity 96.9%).

[0099] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =1.10 (t, 6H, CH₃), 2.66 (q, 4H, N-CH₂), 2.85 (t, 2H, CH₂), 3.87 (t, 2H, CH₂OH), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, 2H, Ar-H), 7.62 (s, 1H, Ar-H), 7.97 (dd, 2H, Ar-H).

[0100] 29.0g (0.1 mols) of refined materials, 80% paraformaldehyde 5.2g, and diethylamine 11.0g (0.15 mols) of a 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol compounded in the example 10 example 7 were dissolved in n-butanol 25ml, and the heating rotary flow was carried out at 105 degrees C for 24 hours. After reaction termination, when a solvent and residual raw materials were collected under reduced pressure, the 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl)-6-(N and N-diethyl aminomethyl) phenol which is the specified substance was obtained as 37.0 g brown oil (yield 93.9%, purity 95.0%).

[0101] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =1.10 (t, 6H, CH₃), 2.66 (q, 4H, N-CH₂) 2.85 (t, 2H, CH₂), 3.87 (t, 2H, CH₂OH), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 1H, Ar-H), 7.62 (s, 1H, Ar-H), 7.82 (d, 1H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-H).

[0102] 26.9g (0.1 mols) of refined materials, 80% paraformaldehyde 5.2g, and diethylamine 11.0g (0.15 mols) of a 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol compounded in the example 11 example 8 were dissolved in n-butanol 25ml, and the heating rotary flow was carried out at 105 degrees C for 24 hours. After reaction termination, when a solvent and residual raw materials were collected under reduced pressure, the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl)-6-(N and N-diethyl aminomethyl) phenol which is the specified substance was obtained as 35.9 g brown oil (yield 97.0%, purity 95.6%).

[0103] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =1.10 (t, 6H, CH₃), 1.89 (Ar-CH[q, 2H, and] 2-) 2.66 (q, 4H, N-CH₂), 2.70 (t, 2H, CH₂), 3.81 (t, 2H, CH₂OH), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, 2H, Ar-H), 7.62 (s, 1H, ArH), 7.97 (dd, 2H, Ar-H).

[0104] Rough 2- compounded in the example 12 example 9 (2H-benzotriazol-2-IRU)-4- Refined material 25.5 g (0.1 mol) of the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol compounded in (2-hydroxyethyl)-6-(N and N-diethyl aminomethyl) phenol 34.7g and the example 6 After dissolving in xylene 100ml and adding 5ml of sodium methylate methanol solutions 28%, it returned under the nitrogen air current for 10 hours. The reaction mixture was cooled to the room temperature after reaction termination. After carrying out the yellow crystal which deposited at this time a ** exception, when it recrystallized in chloroform, 28.5g [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] of 2 and 2'-methylenebises was obtained as a white crystal (yield 54%, purity 98.9%).

[0105] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =2.89 (t, 4H, CH₂), 3.89 (t, 4H, CH₂OH), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.47 (dd, 4H, Ar-H), 7.92 (dd, 4H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH).

[0106] Rough 2- compounded in the example 13 example 10 (5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4- (2-hydroxyethyl)-6- (N and N-diethyl aminomethyl) 27.2g (93.9 millimol) of refined materials of the 2-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol compounded in phenol 37.0g (93.9 millimol) and the example 7 After dissolving in xylene 100ml and adding 5ml of sodium methylate methanol solutions 28%, it returned under the nitrogen air current for 10 hours. When the same actuation as an example 12 was performed hereafter, 30.8g [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] of 2 and 2'-methylenebises was obtained as a light yellow crystal (yield 55.0%, 99.0% of purity).

[0107] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =2.89 (t, 4H, CH₂), 3.89 (t, 4H, CH₂OH) 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.37 (d, 2H, Ar-H), 7.82 (d, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 2H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH).

[0108] Rough 2- compounded in the example 14 example 11 (2H-benzotriazol-2-IRU)-4- (3-hydroxypropyl)-6- (N and N-diethyl aminomethyl) 26.1g (97.0 millimol) of refined materials of the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol compounded in phenol 35.9g (97.0 millimol) and the

example 6 After dissolving in xylene 100ml and adding 5ml of sodium methylate methanol solutions 28%, it returned under the nitrogen air current for 10 hours. When the same actuation as an example 12 was performed hereafter, 33.0g [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] of 2 and 2'-methylenebises was obtained as a white crystal (61.2% of yield, purity 99.0%).

[0109] 1 H-NMR(CDCI₃): delta=1.89 (q, 2H, and Ar-CH₂-), 2.82 (t, 4H, CH₂) 3.81 (t, 4H, CH₂OH), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.47 (dd, 4H, Ar-H), 7.92 (dd, 4H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH).

[0110] Example 154-(4-hydroxy butyl) phenol 16.6 g (100 millimol), 4.0g (100 millimol) of sodium hydroxides, and 30g (0.36 millimol) of sodium carbonates were dissolved in 150ml water, and the solution of hydrochloric acid of the diazonium salt of ortho nitroaniline prepared in the example 1 was dropped in about 1 hour. When the same actuation as an example 3 was performed below, 30.2g of 4-(4-hydroxy butyl)-2-[(2-nitrophenyl) azo] phenols was obtained as a red crystal (90% of yield, 94% of purity).

[0111] 1 H-NMR(CDCI₃): delta=1.55 (m, 4H, CH₂), 2.52 (t, 2H, Ar-CH₂) 3.02 (t, 2H, CH₂OH), 7.03 (d, 1H, Ar-H) 7.31 (dd, 1H, Ar-H), 7.63 (t, 1H, Ar-H), 7.75 (t, 1H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, Ar-H), 8.10 (d, 1H, Ar-H), 12.22 (s, 1H, Ar-OH).

[0112] it compounded in the example 16 example 15 -- rough -- 4-(4-hydroxy butyl)-2-[(2-nitrophenyl) azo] phenol 6.03g (18 millimol) was dissolved in 18ml of 2N-sodium-hydroxide water solutions. Next, 9ml of 25%-sodium-hydroxide water solutions and 5.4g (83 millimol) of zinc powder prepared beforehand were added simultaneously in about 3 hours. When the same actuation as an example 6 was performed below, 4.41g of 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenols was obtained as a light yellow crystal (78% of yield, 90% of purity).

[0113] 1 H-NMR(CDCI₃): delta=1.55 (m, 4H, CH₂), 2.52 (t, 2H, Ar-CH₂) 3.02 (t, 2H, CH₂OH), 7.15 (d, 1H, Ar-H) 7.23 (dd, 1H, Ar-H), 7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.94 (m, 2H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, Ar-H), 11.22 (s, 1H, Ar-OH).

[0114] 28.3g [of refined materials] (0.1 mols) and 80%-paraformaldehyde 5.2g and diethylamine 11.0g (0.15 mols) of a 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol compounded in the example 17 example 16 were dissolved in n-butanol 25ml, and the heating rotary flow was carried out at 105 degrees C for 24 hours. After reaction termination, when a solvent and residual raw materials were collected under reduced pressure, 37.4g of 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl)-6-(N and N-diethyl aminomethyl) phenols which are the specified substance was obtained as brown oil (97.0% of yield, 95.6% of purity).

[0115] 1 H-NMR(CDCI₃): delta=1.10 (t, 6H, CH₃), 1.55 (m, 4H, CH₂) 2.66 (q, 4H, N-CH₂), 2.52 (t, 2H, Ar-CH₂), 3.02 (t, 2H, CH₂OH), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, 2H, Ar-H), 7.62 (s, 1H, Ar-H), 7.97 (dd, 2H, Ar-H).

[0116] Rough 2- compounded in the example 18 example 17 (2H-benzotriazol-2-IRU)-4- (4-hydroxy butyl)-6- (N and N-diethyl aminomethyl) 26.1g (97.0 millimol) of refined materials of the 2-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol compounded in phenol 37.3g (97.0 millimol) and the example 16 After dissolving in xylene 100ml and adding 5ml of 28%-sodium methylate methanol solutions, it returned under the nitrogen air current for 10 hours. When the same actuation as an example 12 was performed hereafter, 37.0g [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol] of 2 and 2'-methylenebises was obtained as a white crystal (65.3% of yield, 99.0% of purity).

[0117] 1 H-NMR(CDCI₃): delta=1.55 (m, 8H, CH₂), 2.52 (t, 2H, Ar-CH₂) 3.02 (t, 4H, CH₂OH), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.47 (dd, 4H, Ar-H), 7.92 (dd, 4H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH).

[0118] 2, 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] 0.154g (0.295 millimol), and 1.72g (7.16 millimol) of bisphenol A compounded in the example 19 example 12 were dissolved in pyridine 60ml. TORIHOSUGEN 2.08g (6.87 millimol) was added gradually, agitating this under a nitrogen air current. After agitating at a room temperature for further 1 hour, methanol 250ml was added and the polymer was deposited. Next, after carrying out a polymer a ** exception, when reduced pressure drying was carried out, 2.23g (KOPORI carbonate) of polycarbonates which contained 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] 5.1% of the weight was obtained as a white polymer (85.3% of yield).

[0119] In addition, after the benzotriazol content measured UV spectrum of 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] and a polymer, it was computed by the ratio of both absorbancy index.

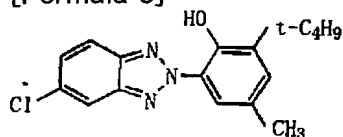
[0120] The KOPORI carbonate 105 section compounded in the example of trial 1 example 19 was dissolved in the 1,1,2,2-tetrachloroethane 630 section, and the coat of this solution was carried out on the circular quartz plate with a diameter of 300mm using the spinner.

[0121] Reduced pressure drying of the obtained paint film was carried out at 60 degrees C after the 1-hour air dried for 12 hours, and the homogeneity thin film of about 1 micrometer of thickness was prepared on the circular quartz plate. next, yellowing of the polycarbonate thin film after applying this to an accelerated

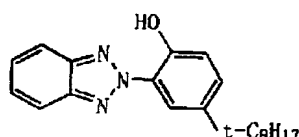
weathering test for 1200 hours by due cycle sunshine weather meter WEL-SUN-DC (it is [the Suga Test Instruments Co., Ltd. make and] a rainfall for 18 minutes every 120 minutes) -- whenever (**YI) was measured (example 1 of a trial). the constituent solution which, on the other hand, dissolved the commercial polycarbonate resin (trade name: E-2000, Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) 100 section which does not contain an ultraviolet ray absorbent in the 1,1,2,2-tetrachloroethane 630 section, blended the five sections (comparison A) for the ultraviolet ray absorbent A shown below, blended the five sections (comparison B) for the ultraviolet ray absorbent B, and was obtained -- the example 1 of a trial -- the same -- carrying out -- film production and an accelerated test -- offering -- yellowing of the resin film -- whenever (**YI) was measured. yellowing of a combination formula (section = weight section) and the resin film -- the measurement result of whenever (**YI) was written together to a table 1. the KOPORI carbonate obtained in the example 19 to having yellowed clearly the resin film which blended ultraviolet ray absorbents A and B -- as a matter of fact -- not yellowing -- weatherproof, very high **** -- things were understood.

[0122]

[Formula 8]



紫外線吸収剤 A



紫外線吸収剤 B

[0123]

[A table 1]

| | 試験例 1 | 比較 A | 比較 B |
|----------------------|-------|------|------|
| 市販ポリカーボネート | — | 100部 | 100部 |
| 実施例 19 のコーポリカーボネート | 105部 | — | — |
| 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン | 630部 | 630部 | 630部 |
| 紫外線吸収剤 A | — | 5.0部 | — |
| 紫外線吸収剤 B | — | — | 5.0部 |
| 黄変度 (ΔYI) / 1200時間 | 0.1 | 2.1 | 2.3 |

[0124] Having carried out temperature up and agitating further to 140 degrees C, after mixing example 20 dimethyl terephthalate 100g (0.52 mols), ethylene glycol 72g (1.16 mols), and 30mg of manganese acetate and 4 hydrates, temperature up was carried out to 240 degrees C in about 3 hours, and about 15g methanol was distilled off. Then, 10mg of phosphorous acid, diacid-ized germanium 2 compounded in 50mg and the example 12 and 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] 8.53g (1.6 millimol) were added, and the KOPORI ester which carries out a polycondensation by 280 degrees C and 0.5mmHg for about 2 hours and which is made into the object was obtained as a solid-state of 148.3g light brown. The limiting viscosity [eta] of polyester was 0.82 and the ultraviolet ray absorbent content in KOPORI ester was 5.02 % of the weight. In addition, after the benzotriazol content measured UV spectrum of 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] and KOPORI ester, it was computed by the ratio of both absorbancy index.

[0125] Moreover, limiting viscosity was measured at concentration 10 g/l and 30 degrees C using the phenol 1,1,2,2-tetrachloroethane mixed solvent (weight ratio 1:1).

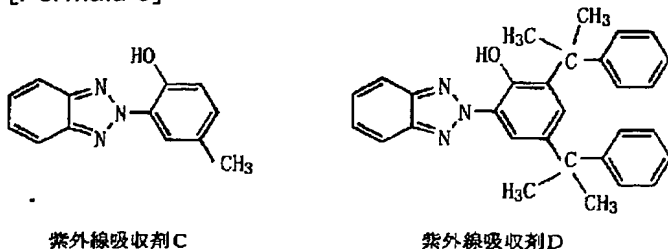
[0126] The KOPORI ester compounded in the example of trial 2 example 20 was fused, the film of about 100 micrometers of thickness was fabricated, and this was made into the film of the example 2 of a trial.

[0127] In the commercial polyethylene-terephthalate-resin (trade name: MA-2103, Unitika, Ltd. make) 95 section which does not contain an ultraviolet ray absorbent on the other hand, 5 section dryblend of the ultraviolet ray absorbents C and D shown below was carried out, respectively, they were fused, and the film of about 100 micrometers of thickness was obtained like the example 2 of a trial, respectively (comparisons C and D). As for the constituent which especially contains an ultraviolet ray absorbent C, the ultraviolet ray absorbent C dispersed as yellowish-white color sublimate at the time of melting shaping. next, yellowing of each polyester resin after applying these to the accelerated weathering test of 1200 hours by due cycle sunshine weather meter WEL-SUN-DC (it is [the Suga Test Instruments Co., Ltd. make and] a rainfall for 18 minutes every 120 minutes) -- whenever (**YI) was measured. preparation combination (section = weight section) of film preparation, and yellowing after an accelerated test -- whenever was written together to a table 2. It turned out that it has the weatherability in which the KOPORI ester obtained in the

example 20 was extremely excellent.

[0128]

[Formula 9]



[0129]

[A table 2]

| | 試験例 2 | 比較 C | 比較 D |
|---------------------|-------|------|------|
| 市販 P E T 樹脂 | — | 95 部 | 95 部 |
| 実施例 20 の コーポリエステル | 100 部 | — | — |
| 紫外線吸収剤 C | — | 5 部 | — |
| 紫外線吸収剤 D | — | — | 5 部 |
| 黄変度 (ΔYI) / 1200 時間 | 1.1 | 2.0 | 4.7 |

[0130] example 214-methyl pentane-2-ON 40ml -- diphenylmethane -4 and 4'-diisocyanate 25.02g (0.1 mols) was added to inside, and it agitated violently under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, 2 compounded in ethylene glycol 6.02g (97 millimol) and the example 14 to this suspension and the solution which dissolved and prepared 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] 1.6g (2.9 millimol) to dimethyl sulfoxide 40ml were added. Temperature up was carried out to 115 degrees C, agitating this reaction mixture slowly, and the reaction was performed for about 2 hours. After reaction termination, the reaction mixture was thrown into 200ml deionized water, and KOPORI urethane was deposited. When the vacuum drying was carried out after distributing water and washing the obtained white KOPORI urethane 3 times, the KOPORI urethane made into the object was obtained as a white polymer almost quantitatively (intrinsic-viscosity 1.01 dl/g, mp255 degree C).

[0131] The ultraviolet ray absorbent content in KOPORI urethane was 5 % of the weight. In addition, after the benzotriazol content measured UV spectrum of 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] and KOPORI urethane, it was computed by the ratio of both absorbancy index.

[0132] The KOPORI urethane 100 section compounded in the example of trial 3 example 21 was dissolved in the dimethylformamide 630 section, and the coat of this solution was carried out on the circular quartz plate with a diameter of 300mm using the spinner. Reduced pressure drying was carried out for 12 hours after the obtained paint film 1-hour air dried and at 60 degrees C, and the homogeneity thin film of about 1 micrometer of thickness was prepared on the circular quartz plate.

[0133] Next, after leaving this circular quartz plate in 70-degree C deionized water for 40 hours, UV spectrum was measured, and it compared with the absorbance (wavelength of 345nm) of the film before a trial (example 3 of a trial). And it asked for absorbance retention according to the degree type.

[0134]

[Equation 1]

$$\text{吸光度保持率 (\%)} = \frac{\text{耐水性試験後の膜の吸光度}}{\text{耐水性試験前の膜の吸光度}} \times 100$$

[0135] On the other hand, the commercial polyurethane resin (trade name: ERASU tolan C 90A50, product made from Takeda bar DISHIE Urethane Industry) 95 section which does not contain an ultraviolet ray absorbent was dissolved in the dimethylformamide 630 section, film production and a waterproof trial were presented with the constituent solution which blended the five sections (comparison E) for the ultraviolet ray absorbent A, blended the five sections (comparison F) for the ultraviolet ray absorbent B, and was obtained like the example 3 of a trial, and aging of the absorbance (wavelength of 345nm) of the resin film was measured.

[0136] A combination formula (section = weight section) and a result are written together to a table 3.

[0137] The absorbance of the KOPORI urethane compounded in the example 21 is almost changeless to the ultraviolet ray absorbent having been eluted with time in warm water from the resin film containing commercial items A and B, and ultraviolet absorption capacity having been halved 40 hours after, and it

turned out that a very high water resisting property is shown.

[0138]

[A table 3]

| | 試験例 3 | 比較 E | 比較 F |
|------------------|-------|------|------|
| 市販のポリウレタン樹脂 | — | 95部 | 95部 |
| 実施例 21 のコーポリウレタン | 100部 | — | — |
| ジメチルホルムアミド | 630部 | 630部 | 630部 |
| 紫外線吸収剤 A | — | 5.0部 | — |
| 紫外線吸収剤 B | — | — | 5.0部 |
| 吸光度保持率 | 99% | 41% | 50% |

[0139] 2, 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] 0.162g (0.295 millimol), bisphenol A which were compounded in the example 22 example 14 1.72g (7.16 millimol) was dissolved in pyridine 60ml. TORIHOSUGEN 2.08g (6.87 millimol) was added gradually, agitating this under a nitrogen air current. After agitating at a room temperature for further 1 hour, methanol 250ml was added and the polymer was deposited. Next, after carrying out a polymer a ** exception, when reduced pressure drying was carried out, 2.20g (KOPORI carbonate) of polycarbonates which contained 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] 4.9% of the weight was obtained as a white polymer. [0140] In addition, after the benzotriazol content measured UV spectrum of 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] and KOPORI carbonate, it was computed by the ratio of both absorbancy index.

[0141] The KOPORI carbonate 105 section compounded in the example 4 of a trial and five examples 19, or the example 22 was dissolved in the 1,1,2,2-tetrachloroethane 630 section, and the coat of this solution was carried out on the circular quartz plate with a diameter of 300mm using the spinner.

[0142] Reduced pressure drying of the obtained paint film was carried out at 60 degrees C after the 1-hour air dried for 12 hours, and the homogeneity thin film of about 1 micrometer of thickness was prepared on the circular quartz plate. Next, after leaving these circular quartz versions in 70-degree C deionized water for 40 hours, it asked for the absorbance retention after a waterproof trial (wavelength of 345nm) by the same approach as the example 3 of a trial. A result is shown in a table 4.

[0143] On the other hand, the commercial polycarbonate resin (trade name: E-2000, Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) 100 section which does not contain an ultraviolet ray absorbent was dissolved in the 1,1,2,2-tetrachloroethane 630 section, the constituent solution which blended the five sections (comparison G) for the ultraviolet ray absorbent A, blended the five sections (comparison H) for the ultraviolet ray absorbent B, and was obtained was produced like the examples 4 and 5 of a trial, the waterproof trial was offered for these, and absorbance retention was measured. A combination formula (section = weight section) and a result are written together to a table 4. From the resin film which blended commercial items A and B into warm water, an ultraviolet ray absorbent is eluted with time, 40 hours after, the absorbance of the KOPORI carbonate obtained in the example 19 and the example 22 does not almost have change to ultraviolet absorption capacity almost having been lost, and it turned out that very high weatherability is shown.

[0144]

[A table 4]

| | 試験例 4 | 試験例 5 | 比較 G | 比較 H |
|--------------------|-------|-------|------|------|
| 市販のポリカーボネート樹脂 | — | — | 100部 | 100部 |
| 実施例 19 のコーポリカーボネート | 100部 | — | — | — |
| 実施例 22 のコーポリカーボネート | — | 105部 | — | — |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン | 630部 | 630部 | 630部 | 630部 |
| 紫外線吸収剤 A | — | — | 5.0部 | — |
| 紫外線吸収剤 B | — | — | — | 5.0部 |
| 吸光度保持率 | 98% | 99% | 12% | 23% |

[0145] - methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] 10g, and 2 and 2', 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate 25g compounded in tetramethylene glycol 90g of example 23 number average molecular weight 2000 and the example 12 was mixed, and the polyurethane oligomer which agitates at 85 degrees C for 3 hours, and has an isocyanate radical in both ends was quantitatively obtained under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, after adding desiccation dimethylacetamide 120g into this reaction mixture, it agitated at the room temperature and the dimethylacetamide solution of oligomer was prepared. Next, this solution was agitated violently, after the amine solution which dissolved and prepared

ethylenediamine 2.4g and diethylamine 0.6g to dimethylacetamide 120g beforehand was dropped, it agitated for 3 hours and the dimethylacetamide solution of conversion polyurethane urea with a viscosity of 930poise (30 degrees C) was obtained. Furthermore, this solution was supplied to the dry spinning machine whose jacket temperature is 220 degrees C, and the elastic fiber with a fineness of 40 deniers was obtained. The physical properties of the obtained elastic fiber were 560% whenever [breaking strength 67.5 g/d and breaking extension].

[0146] Measurement of whenever [breaking strength and breaking extension] was performed by the following approaches.

[0147] Trial yarn is set to the Instron mold tension tester (trade name: autograph DCS-2000, Shimadzu Make) prepared by the measurement temperature of 20 degrees C, and grip spacing of 50mm, and it is deformation velocity. It pulled until it fractured by part for /1000%, and the stress (reinforcement) and the ductility at the time of fracture were measured. In addition, breaking strength expressed whenever [number / per denier of raw thread / of grams, and breaking extension] with the elongation percentage (%) to the Hara length.

[0148] The fineness conversion polyurethane urea elastic fiber of 40 deniers was obtained by the same approach as an example 23 using - methylenebis [6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] 10g, and 2 and 2 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate 25g compounded in tetramethylene glycol 90g of example 24 number average molecular weight 2000, and the example 13. When the physical properties of the obtained elastic fiber were measured like the example 23, it was 566% whenever [breaking strength 68.2 g/d and breaking extension].

[0149] The fineness conversion polyurethane urea elastic fiber of 40 deniers was obtained by the same approach as an example 23 using - methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol] 10g, and 2 and 2 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate 25g compounded in tetramethylene glycol 90g of example 25 number average molecular weight 2000, and the example 14. When the physical properties of the obtained elastic fiber were measured like the example 23, it was 562% whenever [breaking strength 67.2 g/d and breaking extension].

[0150] The fineness conversion polyurethane urea elastic fiber of 40 deniers was obtained by the same approach as an example 23 using - methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol] 10g, and 2 and 2 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate 25 g compounded in tetramethylene glycol 90g of example 26 number average molecular weight 2000, and the example 18. When the physical properties of the obtained elastic fiber were measured like the example 23, it was 562% whenever [breaking strength 65.9 g/d and breaking extension].

[0151] Tetramethylene glycol [of example of comparison 1 number average molecular weight 2000] g [100] and 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate 25g was mixed, and the polyurethane oligomer which agitates at 85 degrees C for 3 hours, and has an isocyanate radical in both ends was obtained under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, after adding desiccation dimethylacetamide 120g into this reaction mixture, it agitated at the room temperature and the dimethylacetamide solution of oligomer was prepared. Next, this solution was agitated violently, after the amine solution which dissolved and prepared ethylenediamine 1.9g and diethylamine 0.5g to dimethylacetamide 120g beforehand was dropped, it agitated for 3 hours and the dimethylacetamide solution of polyurethane urea with a viscosity of 780poise (30 degrees C) was obtained. 10g of ultraviolet ray absorbents B was dissolved in this solution, and it considered as the presentation liquid for spinning. Furthermore, this solution was supplied to the dry spinning machine whose jacket temperature is 220 degrees C, and the elastic fiber with a fineness of 40 deniers was obtained. When the physical properties of the obtained elastic fiber were measured like the example 23, it was 472% whenever [breaking strength 58.7 g/d and breaking extension].

[0152] After applying the polyurethane urea elastic fiber obtained in six to example of trial 9 example 23, the example 24, the example 25, or the example 26 to an accelerated weathering test for 500 hours by due cycle sunshine weather meter WEL-SUN-DC (it is [the product made from SUGA Tester, and] a rainfall for 18 minutes every 120 minutes), breaking strength was measured like the example 23 and it compared with the breaking strength before a weathering test. And the retention of breaking strength was computed according to the following formula (the example 6 of a trial, the example 7 of a trial, the example 8 of a trial, and example 9 of a trial).

[0153]

[Equation 2]

$$\text{破断強度保持率 (\%)} = \frac{\text{促進耐候性試験後の破断強度}}{\text{促進耐候性試験前の破断強度}} \times 100$$

[0154] The accelerated weathering test was presented with the polyurethane urea elastic fiber containing

the commercial ultraviolet ray absorbent B compounded in the example 1 of a comparison on the other hand as well as the example 6 of a trial, it measured breaking strength, and computed the retention (comparison I). A result is shown in a table 5.

[0155]

[A table 5]

| | 促進耐候性試験後の破断強度 | 破断強度保持率 | 外 観 |
|-------|---------------|---------|------|
| 試験例 6 | 63.5 g/d | 94% | 変化なし |
| 試験例 7 | 66.8 g/d | 98% | 変化なし |
| 試験例 8 | 62.5 g/d | 93% | 変化なし |
| 試験例 9 | 61.3 g/d | 93% | 変化なし |
| 比較 I | 14.7 g/d | 25% | 黄 変 |

[0156] Consequently, while the polyurethane urea elastic fiber manufactured in the example 1 of a comparison yellowed, as for the conversion polyurethane urea elastic fiber manufactured in the examples 23, 24, 25, and 26 to the breaking strength having fallen to 25% of retention, it became clear that after an accelerated weathering test was almost changeless to an appearance and its breaking strength.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316060

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 7 D 249/20 | 5 0 2 | | C 0 7 D 249/20 | 5 0 2 |
| | 5 0 3 | | | 5 0 3 |
| C 0 8 G 18/32 | NDS | | C 0 8 G 18/32 | NDS |
| 63/685 | NNN | | 63/685 | NNN |
| 64/12 | NQA | | 64/12 | NQA |

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-56190

(22)出願日 平成9年(1997)3月11日

(31)優先権主張番号 特願平8-74191

(32)優先日 平8(1996)3月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 森 浩司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 大門 恵美子

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 石田 光司

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

大塚化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続く

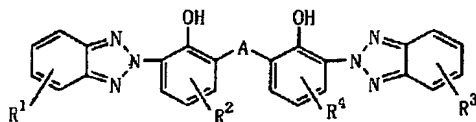
(54)【発明の名称】 ビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、紫外線吸収効果を有する新規なビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、一般式

【化1】



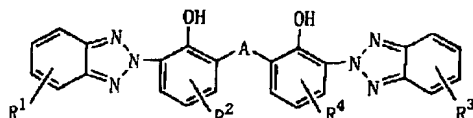
〔式中Aは直接結合するか或いは炭素数1～6個のアルキレン基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{O}-$ 基又は $-\text{NH}-$ 基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。R³及びR⁴は、同一又は異なって、水酸基又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基を示す。〕で表される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



〔式中Aは直接結合するか或いは炭素数1～6個のアルキレン基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{O}-$ 基又は $-\text{NH}-$ 基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。R³及びR⁴は、同一又は異なって、水酸基又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基を示す。〕で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物。

【請求項2】 請求項1に記載のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物を共重合成分として0.01～70重量%含有してなるコポリマー。

【請求項3】 コポリマーがコーポリカーボネート、コーポリエステル、コーポリウレタン又はコーポリウレタンウレアである請求項2に記載のコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物及び該化合物を共重合成分として含有するコポリマーに関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール化合物はプラスチックを紫外線から保護するのに有用な、いわゆる紫外線吸収剤として知られている。しかしながら従来公知の紫外線吸収剤の大部分は低分子化合物であり、そのため多くの問題点を抱えていた。例えば従来のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は低分子化合物であるが故に蒸気圧が高く、樹脂にブレンドして成形加工する際、蒸散して作業環境を汚染したり、金型を汚す等の問題が生じることが知られている。更には、従来の紫外線吸収剤は添加型であり、ベース樹脂と単に混ぜ合わせて使用するため、一旦得られた成形体や塗膜の表面から経時的にブリードアウトしたり、使用環境において雨や洗剤を含む水等により流れ出して、製品に長期間光安定性を付与することができなかった。

【0003】そこで上記した従来の低分子紫外線吸収剤の抱える問題点を、上記低分子化合物を高分子化することで解決する方法がいくつか提案されている。

【0004】例えば特開昭38-25036号公報、特開昭60-51181号公報、特開昭61-112062号公報等には、重合性ベンゾトリアゾール化合物から得られる高分子紫外線吸収剤が開示されている。しかし

2

ながら、これらの化合物は付加重合性モノマーとの共重合に利用できるのみで、重縮合反応によって製造するポリマーには適用することができない。

【0005】特開平2-188581号公報、特開平3-200788号公報等では分子内に複数のカルボキシル基を有する縮重合性のベンゾトリアゾール化合物が開示されている。しかしながら、これらの化合物は、その構造からも明かなようにポリエステルやポリアミドの製造には使用可能であっても、とりわけ紫外線による劣化が顕著で問題があるポリカーボネートやポリウレタンの製造には使用できない。

【0006】また、特公平4-20913号公報には複数のヒドロキシアルキル基を有するベンゾトリアゾール化合物及びビスベンゾトリアゾール化合物が開示されている。しかしながらこれらの化合物はヒドロキシアルキル基がエステル結合により導入されており、該化合物を縮重合反応のコモノマーとして利用した場合、加水分解反応もしくはエステル交換反応を引き起こす。これはアルカリ条件下で重合する場合や高温で重合させることが求められるポリエステル製造においてとりわけ問題となる。加えて副生するカルボキシル基やエステル基を有するベンゾトリアゾール化合物が停止剤として作用するため、重合度を高めようとする際にしばしば障害となる。

【0007】更に、特公昭55-39180号公報には二量化されたベンゾトリアゾール化合物が、特開平3-39326号公報には該二量化化合物をポリカーボネート製造の共重合モノマーとして使用した耐候性を有するポリカーボネートがそれぞれ開示されている。しかしながら上記二量化化合物をポリカーボネートの共重合モノマーとして使用した場合、共重合反応の際に紫外線吸収機能を発現する上で必要不可欠な官能基であるフェノール性水酸基が重合反応に関与して失われるのが避けられない。その結果、当然のことながら得られるポリカーボネートに満足な耐光性を付与することができない。

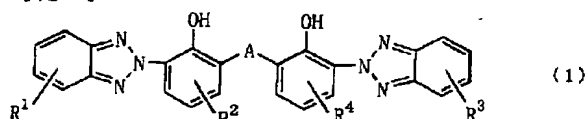
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、紫外線吸収効果を有する新規な化合物を得ることに成功し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】即ち本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、文献未記載の新規化合物であって、下記一般式(1)で表される。

【0010】

【化2】



(1)

【0011】〔式中Aは直接結合するか或いは炭素数1～6個のアルキレン基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 基、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)-$ 基、 $-\text{O}-$ 基又は $-\text{NH}-$ 基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。R³及びR⁴は、同一又は異なって、水酸基又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基を示す。〕で表される。

、 H_3) $(CH_3)_-$ 基、 $-O-$ 基又は $-NH-$ 基を示す。 R^1 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、アリール基、炭素数1~4のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 R^2 及び R^4 は、同一又は異なって、水酸基又は炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアシル基を示す。]

本発明の上記一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、例えば、紫外線吸収剤として有用である。即ち、本発明のビスベンゾトリアゾールフェノール化合物は、紫外線吸収性能が良好であり、蒸気圧が極めて低く、且つ熱安定性が高いことから添加型紫外線吸収剤として有用である。

【0012】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、エンジニアリングプラスチックのように成形時に高温を必要とする樹脂にブレンドして溶融成形しても蒸散することがない。

【0013】更に本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物のうち、分子内に2個のヒドロキシアシル基を有する化合物は、ホスゲンと反応するためポリカーボネート主鎖中に導入することができ、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルと反応するためにポリエステル主鎖中に導入することができ、イソシアネートと反応するが故にウレタン樹脂主鎖中に導入できる等従来の紫外線吸収剤にはない数多くの優れた特徴を有している。

【0014】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、重縮合性モノマーと共重合し得るので、紫外線吸収剤ユニットを重縮合反応で得られるポリマー(例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン等)の主鎖中又は側鎖に化学結合でほぼ任意の割合で導入することができる。その結果得られる紫外線吸収性のコポリマーは、成形加工時の加熱によって紫外線吸収性能を失うことがなく、また蒸散することもない。更に、これを含む成形体から紫外線吸収剤がブリードアウトすることもないので、製品に長期間、充分な耐候性を付与することができる。

【0015】反応性の高いヒドロキシアシル基を分子内に複数個有する本発明のビスベンゾトリアゾールフェノール化合物の場合には、該化合物とこれと共重合可能なモノマーを反応させてコポリマーを得る際、フェノール性水酸基を失うことなく且つ紫外線吸収ユニットをポリマーの主鎖内部に任意の共重合組成で導入することができる。従って、得られたコポリマーは、ベンゾトリアゾールフェノール化合物の優れた紫外線吸収能を100%保持し得る。

【0016】更に、本発明のビスベンゾトリアゾールフェノール化合物は蒸気圧が極めて低く、また分解温度も350℃以上と著しく高いので、これを高温で縮重合に供する場合でも反応時に蒸散、分解等を引き起こすことがなく、極めて収率よく耐候性重縮合ポリマーを任意の分子量で製造することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】上記一般式(1)に示される各基はより具体的にはそれぞれ次の通りである。

【0018】炭素数1~6のアルキレン基としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、2-メチルトリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、1-メチルトリメチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等を挙げることができる。

【0019】炭素数1~4のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等を挙げることができる。

【0020】アリール基としては、フェニル環上に炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子等を有することのあるフェニル、ナフチル基等を挙げることができる。

【0021】炭素数1~4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、tert-ブトキシ等を挙げることができる。

【0022】ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0023】炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアシル基としては、例えばヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、5,5,4-トリヒドロキシペンチル、5-ヒドロキシペンチル、6-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシイソプロピル、2-メチル-3-ヒドロキシプロピル、7-ヒドロキシヘプチル、8-ヒドロキシオクタール、9-ヒドロキシノニル、10-ヒドロキシデシル、11-ヒドロキシウンデシル、12-ヒドロキシドデシル基等の水酸基を1~3個有する炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基を挙げることができる。

【0024】上記一般式(1)で表される本発明の化合物の中でも、 R^2 及び R^4 が共に炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアシル基である化合物が好ましく、その中でもAがメチレン基である化合物が特に好ましい。

【0025】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物の具体例を以下に示す。

【0026】2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2,4-ジヒドロキシベンゼン]

2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(ヒドロキシメチル)フェノール]

ル]

2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシプロピル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]

2, 2'-メチレンビス[6-(5-ブromo-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]

3, 3'-{2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]}プロパン

2, 2'-{2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]}ブタン

2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]エーテル

2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]アミン

2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2

イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルフィド

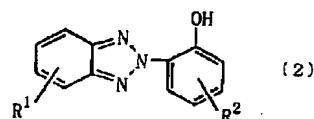
2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルホキシド

2, 2'-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]スルホン。

【0027】上記一般式(1)で表される本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、種々の方法により製造され得るが、好ましい一例を示すと、例えば、一般式

【0028】

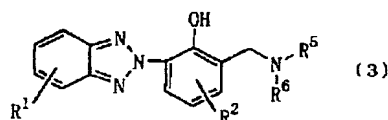
【化3】



【0029】[式中R¹及びR²は上記に同じ。]で表されるベンゾトリアゾリルフェノール化合物を、溶媒中でアミン化合物及びホルムアルデヒド類と反応させて、一般式

【0030】

【化4】

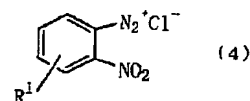


【0031】[式中R¹及びR²は上記に同じ。R⁵及びR⁶は同一又は異なって、水素原子又は炭素数が1~8のアルキル基を示す。或いは、R⁵及びR⁶は互いに結合していてもよい。]で表されるマンニッヒベース化合物とし、更にこのマンニッヒベース化合物と上記一般式(2)のベンゾトリアゾリルフェノール化合物とを反応させることにより製造できる。

【0032】出発原料として用いられる一般式(2)で表されるベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、公知の化合物であり、例えば、特公平6-53733号公報記載の方法に従い製造できる。即ち、o-ニトロアニリン化合物と亜硝酸ナトリウムを反応させて調製した一般式

【0033】

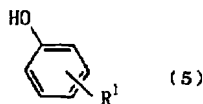
【化5】



【0034】[式中R¹は上記に同じ。]で表されるジアゾニウム塩と一般式

【0035】

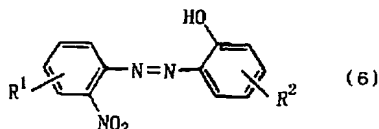
【化6】



【0036】【式中R¹は上記に同じ。】で表されるフェノールとを塩基性条件下でアゾカップリングさせて、一般式

【0037】

【化7】



【0038】【式中R¹及びR²は上記に同じ。】で表される2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノール化合物を得、引き続きこの化合物を塩基性条件下で還元することにより、一般式(2)で表されるベンゾトリアゾリルフェノール化合物が容易に製造できる。

【0039】一般式(2)のベンゾトリアゾリルフェノール化合物を、溶媒中でアミン化合物及びホルムアルデヒド類と反応させて、一般式(3)のマンニヒベース化合物を得る反応につき、以下に説明する。

【0040】一般式(3)のマンニヒベース化合物は、一般式(2)のベンゾトリアゾリルフェノール化合物を溶媒中でそれぞれ1.0~3.0当量のアミン化合物及びホルムアルデヒド類の存在下で1~30時間反応させることにより製造される。

【0041】ここでアミン化合物としては、特に限定がなく、従来公知のものを広く使用できる。具体的には、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノアミルアミン、モノヘキシルアミン等の第一級アミン、及びジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、エチルメチルアミン、メチルイソプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン等の第二級アミン、更にはモルホリン、ピペリジン、ピロリジン誘導体等の環状アミンが好ましく用いられる。

【0042】また、ホルムアルデヒド類としては、特に限定がなく、従来公知のものを広く使用できる。具体的には、ホルムアルデヒド及びその水溶液、バラホルムアルデヒド等の直鎖状オリゴマーあるいはトリオキサン、テトラオキシメチレン等の環状オリゴマー等が好ましく使用できる。

【0043】溶媒としては、反応に影響を与えない公知のものをいずれも使用でき、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブ

8

タノール、イソブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール類、石油エーテル、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これらは単独で使用するか、もしくは目的に応じて2種類以上混合して使用することができる。溶媒の使用量は特に制限されるものではなく、攪拌の容易さ、反応温度、基質の溶解度に応じて広い範囲から適宜選定できるが、通常一般式(2)のベンゾトリアゾリルフェノール化合物に対して50~500重量%が好ましい。

【0044】反応温度は20~200℃、好ましくは30~150℃の範囲で溶媒の種類に応じて適宜選択される。

【0045】本発明の一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、上記で得られる一般式(3)のマンニヒベース化合物と、これとほぼ当量の上記一般式(2)のベンゾトリアゾリルフェノール化合物とを、アルカリ触媒の存在下、溶媒中で1~100時間反応させることにより製造できる。

【0046】ここで使用されるアルカリ触媒としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム-n-プロポキシド、ナトリウムイソプロポキシド等のアルカリ金属アルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基等が好ましく、これらは1種もしくは2種以上混合して使用してもよい。斯かるアルカリ触媒の使用量は特に限定されるものではないが、一般式(3)のマンニヒベース化合物に対して0.01~10重量%用いるのが好ましい。

【0047】溶媒としては特に制限されず、反応に影響を与えない公知のものを使用でき、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール類、石油エーテル、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で使用するか又は目的に応じて2種類以上混合して使用してもよい。溶媒の使用量は特に制限されるものではなく、攪拌の容易さ、反応温度、基質の溶解度に応じて選定できるが、通常一般式(3)のマンニヒベース化合物に対して50~500重量%が好ましい。

【0048】反応温度は20~200℃、好ましくは30~150℃の範囲で溶媒の種類に応じて適時選定される。

【0049】上記一般式(1)で表される本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、紫外線吸収性能が良好であり、蒸気圧が極めて低く、且つ熱安定性が高いことから、とりわけ高温で成形することが求められるエンジニアリングプラスチックを含めて様々な樹脂に対して紫外線吸収剤として極めて有効である。エンジニアリングプラスチックとしては特に制限されず、公知のものを使用できるが、例えば、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、ポリスチレン、ABS樹脂、スチレンマレイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアセター、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエステル、液晶ポリマー、非晶性エンジニアリングプラスチック、ポリイミド、ポリケトン、ポリウレタン等を挙げることができる。これらの中でも特に重縮合性ポリマー、例えばポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン等に対して好ましく使用できる。

【0050】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物を上記樹脂に配合する場合、該化合物と樹脂との合計量に対して通常0.01~30重量%、好ましくは0.1~20重量%の範囲となるように該化合物を樹脂に含有させるのがよい。含有量が0.01重量%未満の場合は樹脂の耐候性が不十分となる恐れがあり、また30重量%を越える場合は樹脂の機械的物性を損なう恐れがある。

【0051】また、本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物が上記樹脂に配合されてなる紫外線吸収剤には、必要に応じて他の添加剤、例えば光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、フィラー、顔料、着色剤等を更に配合することができる。

【0052】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、樹脂(ポリマー)の製造工程の任意の段階でポリマーに含有させることができ、また常法に従いポリマーの成形前または成形中に含有させることもできる。

【0053】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物は、それを必要とするポリマー中に単に溶解して含有させることができるが、該化合物をこれと共重合可能なモノマーと共重合させて炭酸エステル結合、エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合等々の化学結合を形成することにより、ポリマーの主鎖中又は側鎖中に導入することが好ましい。但しポリマーの主鎖に入るのは、上記一般式(1)においてR¹及びR²が共に炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のヒドロキシアルキル基である場合に限られる。斯くして、本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物が共重合成分として構成されてなる、溶出や蒸散によって紫外線吸収能を失うことがない高度な耐光性を有するコポリマーを任意の分子量で得ることができる。

【0054】本発明のビスベンゾトリアゾリルフェノール

ル化合物が共重合成分として含まれるコポリマーとしてはこれが共重合成分として含まれるコポリマーであれば特に限定されないが、中でもコポリカーボネート、コポリエステル、コポリウレタン又はコポリウレタンウレアが重要である。

【0055】本発明におけるコポリカーボネート、コポリエステル、コポリウレタン及びコポリウレタンウレアは、一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物が共重合成分としてポリマー主鎖中に導入されている以外は従来のポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン又はポリウレタンウレアと同様であり、またそれらのポリマーの製造方法も従来のポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン又はポリウレタンウレアの製法に準じるものである。

【0056】例えば、本発明のコポリカーボネートは、以下に示す方法、例えば界面重合法、ビリジンをを用いる方法等で製造される。

【0057】即ち、界面重合法では、反応に不活性な有機溶媒及びアルカリ水溶液の二相系において、適宜分子量調節剤乃至末端停止剤の存在下、一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物及び二価フェノール系化合物をホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アミン等の重合触媒を添加して共重合を行い、目的とするコポリカーボネートを製造することができる。この方法においては一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物をホスゲンと反応させてジクロロホルメートとした後、二価フェノール系化合物を添加して重合反応を行う方法、また逆に、先に二価フェノール系化合物のジクロロホルメートを調製した後に一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物を添加して共重合を行う方法等も適宜使用できる。

【0058】また、ビリジン法では、一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物、二価フェノール系化合物及び適宜分子量調節剤乃至末端停止剤をビリジンもしくはビリジンと反応に不活性な有機溶媒との混合溶媒に溶解し、ホスゲンを吹き込んで直接コポリカーボネートを得ることができる。

【0059】コポリカーボネートの製造の際に用いられる二価フェノール系化合物としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルヒド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,

5-ジブプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン等が挙げられる。これらは一種類あるいは二種以上の混合物を共重合成分として使用してもよい。

【0060】重合触媒としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルアニリン等の第三級アミン類、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0061】また、反応溶媒としては反応に不活性なものが好ましく、例えばジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類等が挙げられ、これらの有機溶媒は単独でもしくは二種類以上を混合して使用することができる。また、所望により前記以外のケトン類、エステル類又はニトリル類等の水と親和性のある溶媒を他の溶媒と混合して、混合溶媒が水と完全に相溶しない限度内で使用してもよい。

【0062】分子量調節剤乃至末端停止剤としては、通常は一価のフェノール性水酸基を有する化合物、例えばフェノール、p-第三ブチルフェノール、トリブプロモフェノール、長鎖アルキルフェノール等であり、その使用量は全ての縮重合モノマー(ビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物、二価フェノール系化合物及びホスゲン)に対して0.5~50モル%、好ましくは1~30モル%である。また、これらは単独で使用しても二種類以上併用してもよい。

【0063】コーポリカーボネートの製造に使用する一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物の使用量は、モノマー(二価フェノール系化合物)に対して0.01~99.9重量%、好ましくは0.1~70重量%であり、一種類もしくは二種以上のモノマーの混合物を使用してもよい。

【0064】本発明のコーポリカーボネート樹脂は上記の各成分を必須として製造するものであるが、分岐化剤を縮重合モノマーに対して0.01~3モル%、好ましくは0.1~1.0モル%の範囲で併用して分岐化コー

ポリカーボネートとすることもできる。

【0065】分岐化剤としては、フロログリシン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、1, 3, 5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール等のポリヒドロキシ化合物及び3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブプロモイサチン等のイサチン類等を例示できる。

【0066】本発明のコーポリエステルは、例えば以下に示す方法で製造される。

【0067】即ち、ジオール及び一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物の混合物をジカルボン酸の低級アルキルエステルとのエステル交換反応を行い、更にこれに続いて重縮合反応を行い、目的とするコーポリエステルを得る方法、あるいは一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物及びジオールとジカルボン酸との脱水縮合による重縮合反応を行い、コーポリエステルを得る方法等により、コーポリエステルが製造される。

【0068】コーポリエステルの製造に使用される一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物の使用量は、モノマー(ジオール及びジカルボン酸)に対して0.01~50モル%、好ましくは0.1~30モル%である。配合量が0.01モル%以下の場合には得られるコーポリエステルに十分な耐候性を与えることが困難になり、70モル%を越えた場合は得られるコーポリエステルの物性を低下させる恐れがある。また、モノマーとして一種類もしくは二種以上の混合物を使用してもよい。

【0069】ジオールとしては、従来公知のものを広く使用でき、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ノナメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール等が挙げられる。これらは一種類もしくは二種以上の混合物で使用してもよい。更には、三価以上の多官能化合物、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等が熔融成形が可能な範囲でモノマーとして含まれていてもよい。

【0070】また、ジカルボン酸としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂

脂肪ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸の使用量は特に限定されるものではないが、モノマー全量に対して50モル%以上であることが好ましく、これらは一種類もしくは二種以上の混合物で使用してもよい。

【0071】本発明におけるコーポリウレタンは、例えば以下に示す方法で製造される。

【0072】即ち、ジイソシアネートとグリコール及び一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物との重付加反応により目的とするコーポリウレタンを製造する方法、脱塩化水素剤存在下で一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物のビスクロロギ酸エステル及びグリコールのビスクロロギ酸エステルとジアミンとの反応によるコーポリウレタンを製造する方法、あるいはビスカルバミン酸エステルとグリコール及び一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物とのエステル交換反応により製造する方法等が挙げられるが、特に工業的にはジイソシアネートを用いる方法が好ましい。

【0073】コーポリウレタンの製造に使用される一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物の使用量は、コポリマー(ビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物、ジイソシアネート及びグリコールからなるコーポリウレタン)に対して0.1~50モル%、好ましくは1~30モル%である。配合量が0.1モル%以下の場合には得られるコーポリウレタンに十分な耐候性を与えることが困難になり、50モル%を越えた場合は得られるコーポリウレタンの物性を低下させる恐れがある。また、これらは一種類もしくは二種以上の混合物で使用してもよい。

【0074】ジイソシアネートは、従来公知のものを広く使用でき、例えばプロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナノメチレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。ジイソシアネートの使用量は特に限定されるものではないが、モノマー全量に対して50モル%以上であることが好ましく、これらは一種類もしくは二種以上の混合物で使用してもよい。

【0075】グリコールとしては、従来公知のものを広く使用でき、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール等が挙げられ、これらは一種類もしくは二種以上の混合物で使用してもよい。

【0076】また、グリコールとのエステル交換反応に

用いるビスカルバミン酸エステルとしてはプロピレンビスカルバミン酸エチル、テトラメチレンビスカルバミン酸エチル、ヘキサメチレンビスカルバミン酸エチル、ナノメチレンジビスカルバミン酸エチル、シクロヘキサジビスカルバミン酸エチル、プロピレンビスカルバミン酸n-プロピル、テトラメチレンビスカルバミン酸n-プロピル、ヘキサメチレンビスカルバミン酸n-プロピル、プロピレンビスカルバミン酸n-ブチル、テトラメチレンビスカルバミン酸n-ブチル、ヘキサメチレンビスカルバミン酸n-ブチル等の脂肪族ビスカルバミン酸エステル、1,4-フェニレンビスカルバミン酸エチル、1,3-フェニレンビスカルバミン酸エチル、2,6-トリレンビスカルバミン酸エチル、2,4-トリレンビスカルバミン酸エチル、1,4-フェニレンビスカルバミン酸n-プロピル、1,3-フェニレンビスカルバミン酸n-プロピル、2,6-トリレンビスカルバミン酸n-プロピル、2,4-トリレンビスカルバミン酸n-プロピル、1,4-フェニレンビスカルバミン酸n-ブチル、1,3-フェニレンビスカルバミン酸n-ブチル、2,6-トリレンビスカルバミン酸n-ブチル、2,4-トリレンビスカルバミン酸n-ブチル等の芳香族ビスカルバミン酸エステル等が挙げられる。ビスカルバミン酸エステルの使用量は特に限定されるものではないが、モノマー全量に対して50モル%以上であることが好ましく、これらは一種類もしくは二種以上の混合物で使用してもよい。

【0077】尚、一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物が主鎖又は側鎖中に化学結合で導入されてなる紫外線吸収性コポリマーは、これを単独で使用してもよいし、これを入射性の紫外線吸収剤として樹脂組成物の製造の際に配合して使用してもよい。一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物ユニットが主鎖又は側鎖中に化学結合で導入されている紫外線吸収性コポリマーをこれと相溶性のあるポリマーで希釈して使用する場合は、一般式(1)のビスベンゾトリアゾリルフェノール化合物ユニットは、通常希釈後のポリマー組成中における該ユニットの含有量が0.01~30重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0078】また本発明のコポリマー及びコポリマーが配合された組成物には、更に必要に応じて他の添加剤、例えば光安定剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、フィラー、顔料及び着色剤等を配合することができる。

【0079】本発明のコポリマー及びコポリマーが配合された組成物は、優れた紫外線吸収能を有するので高度の耐候性が求められる用途において特に性能を発揮する。

【0080】本発明のコポリマー及びコポリマーが配合された組成物は通常のポリマーと同様に成形が可能であり、公知の成形方法、例えば射出成形、押し出し成形、

ブロー成形、二軸遠心ブロー成形、プレス成形、溶融紡糸等で成形できるし、適当な溶媒や水系に溶解もしくは分散させて塗料として使用することもできる。

【0081】本発明のコポリマー及びコポリマーが配合された組成物から得られる成形体は、高度の耐候性を有するので紫外線や太陽光に直接晒される使用場面、例えば建材、カーポート、防音壁、農工業用フィルムやシート、耐候性塗料、耐候性繊維等において特に性能を発揮する。

【0082】本発明のコポリマー及びコポリマーが配合された組成物から得られる包装材、容器コーティング材等の成形物は紫外線吸収能に優れており、紫外線を遮断することにより内容物を保護することが求められる用途に、好適に使用することができる。

【0083】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。以下の実施例において、単に「部」とあるのは「重量部」を意味する。

【0084】実施例1

o-ニトロアニリン15.4g(110ミリモル)を濃塩酸42ml中に加え、70℃で約30分攪拌した後氷浴を用いて0℃まで冷却した。次に予め亜硝酸ナトリウム7.9g(110ミリモル)を水28mlに溶解して調製しておいた水溶液を約1時間で滴下した。この時混合物の温度は5℃以下に保った。更に5℃以下で1時間攪拌しo-ニトロアニリンのジアゾニウム塩を調製した。

【0085】実施例2

4-クロロ-2-ニトロアニリン19.2g(110ミリモル)を濃塩酸42ml中に加え、70℃で約30分攪拌した後氷浴を用いて0℃まで冷却した。次に予め亜硝酸ナトリウム7.9g(110ミリモル)を水28mlに溶解して調製しておいた水溶液を約1時間で滴下した。この時混合物の温度は5℃以下に保った。更に5℃以下で1時間攪拌し4-クロロ-2-ニトロアニリンのジアゾニウム塩を調製した。

【0086】実施例3

p-ヒドロキシフェネチルアルコール13.8g(100ミリモル)、水酸化ナトリウム4.0g(100ミリモル)及び炭酸ナトリウム30g(0.36ミリモル)を150ml水に溶解し、実施例1で調製したo-ニトロアニリンのジアゾニウム塩塩酸溶液を約1時間で滴下した。この時、混合物の温度は約15℃に保った。滴下後、室温で12時間攪拌した後析出した結晶を濾別し減圧乾燥すると4-(2-ヒドロキシエチル)-2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノールが赤色結晶として27.6g得られた(収率94%、純度97%)。

【0087】¹H-NMR(CDCl₃): δ=2.92(t, 2H, CH₂), 3.92(t, 2H, CH₂O

H), 7.03(d, 1H, Ar-H), 7.30(d, 1H, Ar-H), 7.60(t, 1H, Ar-H), 7.74(t, 1H, Ar-H), 7.84(s, 1H, Ar-H), 7.96(d, 1H, Ar-H), 8.10(d, 1H, Ar-H), 12.22(s, 1H, Ar-OH)。

【0088】実施例4

p-ヒドロキシフェネチルアルコール13.8g(100ミリモル)、水酸化ナトリウム4.0g(100ミリモル)及び炭酸ナトリウム30g(0.36ミリモル)を150ml水に溶解し、実施例2で調製した4-クロロ-2-ニトロアニリンのジアゾニウム塩塩酸溶液を約1時間で滴下した。以下実施例3と同様の操作を行うと4-(2-ヒドロキシエチル)-2-[(4-クロロ-2-ニトロフェニル)アゾ]フェノールが赤色結晶として23.7g得られた(収率72%、純度98%)。

【0089】¹H-NMR(CDCl₃): δ=2.92

(t, 2H, CH₂), 3.92(t, 2H, CH₂O H), 7.03(d, 1H, Ar-H), 7.30(d, 1H, Ar-H), 7.70(d, 1H, Ar-H), 7.82(s, 1H, Ar-H), 7.96(d, 1H, Ar-H), 8.08(s, 1H, Ar-H), 12.14(s, 1H, Ar-OH)。

【0090】実施例5

4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール15.2g(100ミリモル)、水酸化ナトリウム4.0g(100ミリモル)及び炭酸ナトリウム30g(0.36ミリモル)を150ml水に溶解し、実施例1で調製したo-ニトロアニリンのジアゾニウム塩塩酸溶液を約1時間で滴下した。以下実施例3と同様の操作を行うと4-(3-ヒドロキシプロピル)-2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノールが赤色結晶として29.1g得られた(収率91%、純度94%)。

【0091】¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.89

(q, 2H, Ar-CH₂-), 2.65(t, 2H, CH₂), 3.70(t, 2H, CH₂OH), 7.03(d, 1H, Ar-H), 7.30(dd, 1H, Ar-H), 7.60(t, 1H, Ar-H), 7.74(t, 1H, Ar-H), 7.84(s, 1H, Ar-H), 7.96(d, 1H, Ar-H), 8.10(d, 1H, Ar-H), 12.22(s, 1H, Ar-OH)。

【0092】実施例6

実施例3で合成した粗4-(2-ヒドロキシエチル)-2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノール5.39g(18ミリモル)を2N-水酸化ナトリウム水溶液18mlに溶解した。次に予め調製しておいた25%-水酸化ナトリウム水溶液9mlと亜鉛粉末5.4g(83ミリモル)を同時に約3時間で加えた。反応混合物を

70℃に昇温した後、約2時間攪拌した。次に反応混合物を室温まで冷却した後、無機物を濾別した。ここで得られた母液を濃塩酸を用いて酸性化した。この時析出した結晶を濾別した後トルエン中で再結晶すると2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノールが3.70g淡黄色結晶として得られた(収率70%、純度87%)。

【0093】¹H-NMR(CDCI₃): δ=2.92(t, 2H, CH₂), 3.93(t, 2H, CH₂OH), 7.15(d, 1H, Ar-H), 7.23(d, 1H, Ar-H), 7.49(m, 2H, Ar-H), 7.94(m, 2H, Ar-H), 8.28(s, 1H, Ar-H), 11.22(s, 1H, Ar-OH)。

【0094】実施例7

実施例4で合成した粗4-(2-ヒドロキシエチル)-2-[(4-クロロ-2-ニトロフェニル)アゾ]フェノール5.91g(18ミリモル)を2N-水酸化ナトリウム水溶液18mlに溶解した。次に予め調製しておいた25%-水酸化ナトリウム水溶液9mlと亜鉛粉末5.4g(83ミリモル)を同時に約3時間で加えた。以下実施例6と同様の操作を行うと2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノールが4.02g淡黄色結晶として得られた(収率68%、純度88%)。

【0095】¹H-NMR(CDCI₃): δ=2.85(t, 2H, CH₂), 3.85(t, 2H, CH₂OH), 7.05(d, 1H, Ar-H), 7.10(dd, 1H, Ar-H), 7.37(d, 1H, Ar-H), 7.82(d, 1H, Ar-H), 7.84(s, 1H, Ar-H), 8.16(s, 1H, Ar-H), 10.82(s, 1H, Ar-OH)。

【0096】実施例8

実施例5で合成した粗4-(3-ヒドロキシプロピル)-2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノール5.60g(18ミリモル)を2N-水酸化ナトリウム水溶液18mlに溶解した。次に予め調製しておいた25%-水酸化ナトリウム水溶液9mlと亜鉛粉末5.4g(83ミリモル)を同時に約3時間で加えた。以下実施例6と同様の操作を行うと2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノールが3.92g淡黄色結晶として得られた(収率72%、純度89%)。

【0097】¹H-NMR(CDCI₃): δ=1.89(q, 2H, Ar-CH₂-), 2.67(t, 2H, CH₂), 3.78(t, 2H, CH₂OH), 7.15(d, 1H, Ar-H), 7.23(dd, 1H, Ar-H), 7.49(m, 2H, Ar-H), 7.94(m, 2H, Ar-H), 8.28(s, 1H, Ar-H), 11.22(s, 1H, Ar-OH)。

【0098】実施例9

実施例6で合成した2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノールの精製品25.5g(0.1モル)、80%-パラフォルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15モル)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱環流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収すると目的物である2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノールが34.7g褐色オイルとして得られた(収率98.9%、純度96.9%)。

【0099】¹H-NMR(CDCI₃): δ=1.10(t, 6H, CH₃), 2.66(q, 4H, N-CH₂), 2.85(t, 2H, CH₂), 3.87(t, 2H, CH₂OH), 7.04(s, 1H, Ar-H), 7.42(dd, 2H, Ar-H), 7.62(s, 1H, Ar-H), 7.97(dd, 2H, Ar-H)。

【0100】実施例10

実施例7で合成した2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノールの精製品29.0g(0.1モル)、80%-パラフォルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15モル)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱環流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収すると目的物である2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノールが37.0g褐色オイルとして得られた(収率93.9%、純度95.0%)。

【0101】¹H-NMR(CDCI₃): δ=1.10(t, 6H, CH₃), 2.66(q, 4H, N-CH₂), 2.85(t, 2H, CH₂), 3.87(t, 2H, CH₂OH), 7.04(s, 1H, Ar-H), 7.37(d, 1H, Ar-H), 7.62(s, 1H, Ar-H), 7.82(d, 1H, Ar-H), 7.84(s, 1H, Ar-H)。

【0102】実施例11

実施例8で合成した2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノールの精製品26.9g(0.1モル)、80%-パラフォルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15モル)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱環流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収すると目的物である2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノールが35.9g褐色オイルとして得られ

た(収率97.0%、純度95.6%)。

【0103】¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.10 (t, 6H, CH₃), 1.89 (q, 2H, Ar-CH₂-), 2.66 (q, 4H, N-CH₂), 2.70 (t, 2H, CH₂), 3.81 (t, 2H, CH₂OH), 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.42 (dd, 2H, Ar-H), 7.62 (s, 1H, Ar-H), 7.97 (dd, 2H, Ar-H)。

【0104】実施例12

実施例9で合成した粗2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノール34.7g及び実施例6で合成した2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノールの精製品25.5g(0.1モル)をキシレン100mlに溶解し、28%ナトリウムメチラート・メタノール溶液5mlを加えた後、窒素気流下、10時間環流した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却した。この時析出した黄色結晶を濾別した後、クロロホルム中で再結晶すると2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]が白色結晶として28.5g得られた(収率54%、純度98.9%)。

【0105】¹H-NMR(CDCl₃): δ=2.89 (t, 4H, CH₂), 3.89 (t, 4H, CH₂OH), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.47 (dd, 4H, Ar-H), 7.92 (dd, 4H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH)。

【0106】実施例13

実施例10で合成した粗2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノール37.0g(93.9ミリモル)及び実施例7で合成した2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノールの精製品27.2g(93.9ミリモル)をキシレン100mlに溶解し、28%ナトリウムメチラート・メタノール溶液5mlを加えた後、窒素気流下、10時間環流した。以下、実施例12と同様の操作を行うと2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]が淡黄色結晶として30.8g得られた(収率55.0%、純度99.0%)。

【0107】¹H-NMR(CDCl₃): δ=2.89 (t, 4H, CH₂), 3.89 (t, 4H, CH₂OH), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.37 (d, 2H, Ar-H), 7.82 (d, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 2

H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH)。

【0108】実施例14

実施例11で合成した粗2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノール35.9g(97.0ミリモル)及び実施例6で合成した2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノールの精製品26.1g(97.0ミリモル)をキシレン100mlに溶解し、28%ナトリウムメチラート・メタノール溶液5mlを加えた後、窒素気流下、10時間環流した。以下、実施例12と同様の操作を行うと2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]が白色結晶として33.0g得られた(収率61.2%、純度99.0%)。

【0109】¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.89 (q, 2H, Ar-CH₂-), 2.82 (t, 4H, CH₂), 3.81 (t, 4H, CH₂OH), 4.28 (s, 2H, CH₂), 7.26 (s, 2H, Ar-H), 7.47 (dd, 4H, Ar-H), 7.92 (dd, 4H, Ar-H), 8.18 (s, 2H, Ar-H), 11.59 (s, 2H, Ar-OH)。

【0110】実施例15

4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール16.6g(100ミリモル)、水酸化ナトリウム4.0g(100ミリモル)及び炭酸ナトリウム30g(0.36ミリモル)を150ml水に溶解し、実施例1で調製したo-ニトロアニリンのジアゾニウム塩の塩酸溶液を約1時間で滴下した。以下実施例3と同様の操作を行うと4-(4-ヒドロキシブチル)-2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノールが赤色結晶として30.2g得られた(収率90%、純度94%)。

【0111】¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.55 (m, 4H, CH₂), 2.52 (t, 2H, Ar-CH₂), 3.02 (t, 2H, CH₂OH), 7.03 (d, 1H, Ar-H), 7.31 (dd, 1H, Ar-H), 7.63 (t, 1H, Ar-H), 7.75 (t, 1H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), 7.96 (d, 1H, Ar-H), 8.10 (d, 1H, Ar-H), 12.22 (s, 1H, Ar-OH)。

【0112】実施例16

実施例15で合成した粗4-(4-ヒドロキシブチル)-2-[(2-ニトロフェニル)アゾ]フェノール6.03g(18ミリモル)を2N-水酸化ナトリウム水溶液18mlに溶解した。次に予め調製しておいた25%-水酸化ナトリウム水溶液9mlと亜鉛粉末5.4g(83ミリモル)を同時に約3時間に加えた。以下実施

例6と同様の操作を行うと2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノールが淡黄色結晶として4.41g得られた(収率78%、純度90%)。

【0113】¹H-NMR(CDCI₃): δ=1.55(m, 4H, CH₂), 2.52(t, 2H, Ar-CH₂), 3.02(t, 2H, CH₂OH), 7.15(d, 1H, Ar-H), 7.23(dd, 1H, Ar-H), 7.49(m, 2H, Ar-H), 7.94(m, 2H, Ar-H), 8.28(s, 1H, Ar-H), 11.22(s, 1H, Ar-OH)。

【0114】実施例17

実施例16で合成した2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノールの精製品28.3g(0.1mol)、80%-パラフォルムアルデヒド5.2g及びジエチルアミン11.0g(0.15mol)をn-ブタノール25mlに溶解し、105℃で24時間加熱環流した。反応終了後、減圧下で溶媒及び残存原料を回収すると目的物である2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノールが褐色オイルとして37.4g得られた(収率97.0%、純度95.6%)。

【0115】¹H-NMR(CDCI₃): δ=1.10(t, 6H, CH₃), 1.55(m, 4H, CH₂), 2.66(q, 4H, N-CH₂), 2.52(t, 2H, Ar-CH₂), 3.02(t, 2H, CH₂OH), 7.04(s, 1H, Ar-H), 7.42(dd, 2H, Ar-H), 7.62(s, 1H, Ar-H), 7.97(dd, 2H, Ar-H)。

【0116】実施例18

実施例17で合成した粗2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)-6-(N,N-ジエチルアミノメチル)フェノール37.3g(97.0ミリモル)及び実施例16で合成した2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノールの精製品26.1g(97.0ミリモル)をキシレン100mlに溶解し、28%-ナトリウムメチラート・メタノール溶液5mlを加えた後、窒素気流下、10時間環流した。以下、実施例12と同様の操作を行うと2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール]が白色結晶として37.0g得られた(収率65.3%、純度99.0%)。

【0117】¹H-NMR(CDCI₃): δ=1.55(m, 8H, CH₂), 2.52(t, 2H, Ar-CH₂), 3.02(t, 4H, CH₂OH), 4.28(s, 2H, CH₂), 7.26(s, 2H, Ar-

H), 7.47(dd, 4H, Ar-H), 7.92(dd, 4H, Ar-H), 8.18(s, 2H, Ar-H), 11.59(s, 2H, Ar-OH)。

【0118】実施例19

実施例12で合成した2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]0.154g(0.295ミリモル)及びビスフェノール-A1.72g(7.16ミリモル)をビリジン60mlに溶解した。これを窒素気流下、攪拌しながらトリホスゲン2.08g(6.87ミリモル)を徐々に添加した。更に1時間室温で攪拌した後、メタノール250mlを加えてポリマーを析出させた。次にポリマーを濾別した後、減圧乾燥すると2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]を5.1重量%含有したポリカーボネート(コーポリカーボネート)が白色ポリマーとして2.23g得られた(収率85.3%)。

【0119】尚、ベンゾトリアゾール含量は、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]とポリマーのUVスペクトルを測定した後、両者の吸光係数の比により算出した。

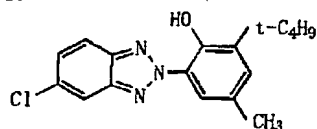
【0120】試験例1

実施例19で合成したコーポリカーボネート105部を1,1,2,2-テトラクロロエタン630部に溶解し、この溶液をスピナーを用いて直径300mmの円形石英板上にコートした。

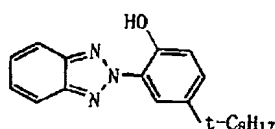
【0121】得られた塗膜を1時間風乾後、60℃で12時間減圧乾燥して、円形石英板上に膜厚約1μmの均一薄膜を調製した。次にこれをデューサイクルサンシャインウエザーメータWEL-SUN-DC(スガ試験機(株)製、120分毎に18分間降雨)により1200時間促進耐候性試験にかけた後、ポリカーボネート薄膜の黄変度(ΔYI)を測定した(試験例1)。一方、紫外線吸収剤を含まない市販ポリカーボネート樹脂(商品名:E-2000、三菱瓦斯化学(株)製)100部を1,1,2,2-テトラクロロエタン630部に溶解し、下記に示す紫外線吸収剤Aを5部(比較A)、又は紫外線吸収剤Bを5部(比較B)を配合して得た組成物溶液を、試験例1と同様にして製膜と促進試験に供して樹脂膜の黄変度(ΔYI)を測定した。配合処方(部=重量部)及び樹脂膜の黄変度(ΔYI)の測定結果を表1に併記した。紫外線吸収剤A又はBを配合した樹脂膜は明らかに黄変したのに対し、実施例19で得たコーポリカーボネートは事実上黄変せず極めて高い耐候性示すことが判った。

【0122】

【化8】



紫外線吸収剤A



紫外線吸収剤B

【0123】

* * 【表1】

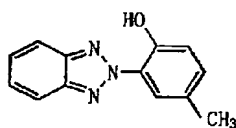
| | 試験例1 | 比較A | 比較B |
|----------------------|------|------|------|
| 市販ポリカーボネート | — | 100部 | 100部 |
| 実施例19のコーポリカーボネート | 105部 | — | — |
| 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン | 630部 | 630部 | 630部 |
| 紫外線吸収剤A | — | 5.0部 | — |
| 紫外線吸収剤B | — | — | 5.0部 |
| 黄変度(ΔYI)/1200時間 | 0.1 | 2.1 | 2.3 |

【0124】実施例20

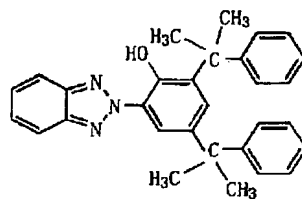
ジメチルテレフタレート100g(0.52モル)、エチレングリコール72g(1.16モル)及び酢酸マンガ・四水和物30mgを混合した後140℃まで昇温し、更に攪拌しながら約3時間で240℃まで昇温して約15gのメタノールを留去した。続いて亜リン酸10mg、二酸化ゲルマニウム50mg及び実施例12で合成した2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]8.53g(1.6ミリモル)を添加し、280℃、0.5mmHgで約2時間重縮合して目的とするコーポリエステルを148.3g淡褐色の固体として得た。ポリエステル中の紫外線吸収剤含量は5.02重量%であった。尚、ベンゾトリアゾール含量は、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]とコーポリエステルのUVスペクトルを測定した後、両者の吸光係数の比により算出した。

【0125】また、極限粘度はフェノール-1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶媒(重量比1:1)を用い、濃度10g/l、30℃で測定した。

※



紫外線吸収剤C



紫外線吸収剤D

【0129】

★ ★ 【表2】

| | 試験例2 | 比較C | 比較D |
|-----------------|------|-----|-----|
| 市販PET樹脂 | — | 95部 | 95部 |
| 実施例20のコーポリエステル | 100部 | — | — |
| 紫外線吸収剤C | — | 5部 | — |
| 紫外線吸収剤D | — | — | 5部 |
| 黄変度(ΔYI)/1200時間 | 1.1 | 2.0 | 4.7 |

※ 【0126】試験例2

実施例20で合成したコーポリエステルを溶融して膜厚約100μmのフィルムを成形し、これを試験例2のフィルムとした。

【0127】一方紫外線吸収剤を含まない市販ポリエチレンテレフタレート樹脂(商品名:MA-2103、ユニチカ(株)製)95部に下記に示す紫外線吸収剤C、Dをそれぞれ5部ドライブレンドし、溶融して試験例2と同様に膜厚約100μmのフィルムをそれぞれ得た(比較C、D)。とりわけ紫外線吸収剤Cを含む組成物は、溶融成形時に紫外線吸収剤Cが黄白色昇華物として飛散した。次にこれらをデューサイクルサンシャインウエザーメータWEL-SUN-DC(スガ試験機(株)製、120分毎に18分間降雨)により1200時間の促進耐候性試験にかけた後、それぞれのポリエステル樹脂の黄変度(ΔYI)を測定した。フィルム調製の仕込み配合(部=重量部)及び促進試験後の黄変度を表2に併記した。実施例20で得たコーポリエステルが極めて優れた耐候性を有することが判った。

【0128】

【化9】

【0130】実施例21

4-メチルペンタン-2-オン40ml中にジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート25.02g (0.1モル)を加え、窒素雰囲気下激しく攪拌した。次にこの懸濁液にエチレングリコール6.02g (97ミリモル)及び実施例14で合成した2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]1.6g (2.9ミリモル)をジメチルスルホキシド40mlに溶解して調製した溶液を加えた。この反応混合物をゆ

っくり攪拌しながら115℃まで昇温し、約2時間反応を行った。反応終了後、反応混合物を200mlの脱イオン水に投入してコーポリウレタンを析出させた。得た白色のコーポリウレタンを水に分散させて3回洗浄した後真空乾燥すると目的とするコーポリウレタンがほぼ定量的に白色ポリマーとして得られた(固有粘度1.01dl/g, mp255℃)。

【0131】コーポリウレタン中の紫外線吸収剤含量は

5重量%であった。尚、ベンゾトリアゾール含量は、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]とコーポリウレタンのUVスペクトルを測定

した後、両者の吸光係数の比により算出した。

【0132】試験例3

実施例21で合成したコーポリウレタン100部をジメチルホルムアミド630部に溶解し、この溶液をスピナーを用いて直径300mmの円形石英板上にコートした。得られた塗膜1時間風乾後及び60℃で12時間減*

| | 試験例3 | 比較E | 比較F |
|----------------|------|------|------|
| 市販のポリウレタン樹脂 | - | 95部 | 95部 |
| 実施例21のコーポリウレタン | 100部 | - | - |
| ジメチルホルムアミド | 630部 | 630部 | 630部 |
| 紫外線吸収剤A | - | 5.0部 | - |
| 紫外線吸収剤B | - | - | 5.0部 |
| 吸光度保持率 | 99% | 41% | 50% |

【0139】実施例22

実施例14で合成した2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]0.162g (0.295ミリモル)、ビスフェノール-A 1.72g (7.16ミリモル)をピリジン60mlに溶解した。これを窒素気流下、攪拌しながらトリホスゲン2.08g (6.87ミリモル)を徐々に添加した。更に1時間室温で攪拌した後、メタノール250mlを加えてポリマーを析出させた。次にポリマーを濾別した後、減圧乾燥すると2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]を4.9重量%含有したポリカーボネート(コーポリカーボネート)が白色ポリマーとして2.20g得られた。

* 圧乾燥して、円形石英板上に膜厚約1μmの均一薄膜を調製した。

【0133】次にこの円形石英板を70℃の脱イオン水中に40時間放置した後UVスペクトルを測定し、試験前の膜の吸光度(波長345nm)と比較した(試験例3)。そして次式に従い吸光度保持率を求めた。

【0134】

【数1】

$$\text{吸光度保持率(\%)} = \frac{\text{耐水性試験後の膜の吸光度}}{\text{耐水性試験前の膜の吸光度}} \times 100$$

【0135】一方、紫外線吸収剤を含まない市販ポリウレタン樹脂(商品名: エラストランC90A50、武田パーディシェウレタン工業(株)製)95部をジメチルホルムアミド630部に溶解し、紫外線吸収剤Aを5部(比較E)、又は紫外線吸収剤Bを5部(比較F)を配合して得た組成物溶液を試験例3と同様にして製膜と耐水性試験に供して樹脂膜の吸光度(波長345nm)の経時変化を測定した。

【0136】配合処方(部=重量部)及び結果を表3に併記する。

【0137】市販品A又はBを含んでいる樹脂膜からは温水中で紫外線吸収剤が経時的に溶出し40時間後には紫外線吸収能力が半減したのに対し、実施例21で合成したコーポリウレタンの吸光度は殆ど変化がなく、極めて高い耐水性を示すことが判った。

【0138】

【表3】

【0140】尚、ベンゾトリアゾール含量は、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール]とコーポリカーボネートのUVスペクトルを測定した後、両者の吸光係数の比により算出した。

【0141】試験例4及び5

実施例19又は実施例22で合成したコーポリカーボネート105部を1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン630部に溶解し、この溶液をスピナーを用いて直径300mmの円形石英板上にコートした。

【0142】得られた塗膜を1時間風乾後60℃で12時間減圧乾燥して、円形石英板上に膜厚約1μmの均一薄膜を調製した。次にこれらの円形石英版を70℃の脱イオン水中で40時間放置した後、試験例3と同様の方法で耐水性試験後の吸光度保持率(波長345nm)を

求めた。結果を表4に示す。

【0143】一方、紫外線吸収剤を含まない市販ポリカーボネート樹脂（商品名：E-2000、三菱瓦斯化学（株）製）100部を1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン630部に溶解し、紫外線吸収剤Aを5部（比較G）、または紫外線吸収剤Bを5部（比較H）を配合して得た組成物溶液を試験例4、5と同様にして製膜し、これらを耐水性試験を供して、吸光度保持率を測定した。配合処方（部＝重量部）及び結果を表4に併記す *

| | 試験例4 | 試験例5 | 比較G | 比較H |
|-------------------|------|------|------|------|
| 市販のポリカーボネート樹脂 | — | — | 100部 | 100部 |
| 実施例19のコポリカーボネート | 100部 | — | — | — |
| 実施例22のコポリカーボネート | — | 105部 | — | — |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン | 630部 | 630部 | 630部 | 630部 |
| 紫外線吸収剤A | — | — | 5.0部 | — |
| 紫外線吸収剤B | — | — | — | 5.0部 |
| 吸光度保持率 | 98% | 99% | 12% | 23% |

【0145】実施例23

数平均分子量2000のテトラメチレングリコール90g、実施例12で合成した2, 2'-メチレンビス〔6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール〕10g及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25gを混合し、窒素雰囲気下、85℃で3時間攪拌して両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンオリゴマーを定量的に得た。次にこの反応混合物中へ乾燥ジメチルアセトアミド120gを加えた後、室温で攪拌し、オリゴマーのジメチルアセトアミド溶液を調製した。次にこの溶液を激しく攪拌し、予めエチレンジアミン2.4gとジエチルアミン0.6gをジメチルアセトアミド120gに溶解して調製したアミン溶液を滴下した後、3時間攪拌して粘度930ポイズ（30℃）の変成ポリウレタンウレアのジメチルアセトアミド溶液を得た。更に、この溶液をジャケット温度が220℃の乾式紡糸機に供給して繊維度40デニールの弾性繊維を得た。得た弾性繊維の物性は、破断強度67.5g/d、破断伸度560%であった。

【0146】破断強度及び破断伸度の測定は以下の方法で行った。

【0147】測定温度20℃、掴み間隔50mmに調製されたインストロン型引張試験機（商品名：オートグラフDCS-2000、（株）島津製作所製）に試験糸をセットし、変形速度1000%/分で破断するまで引っ張り、破断時の応力（強度）及び伸度を測定した。尚、破断強度は原糸のデニール当たりのグラム数、破断伸度は原長に対する伸び率（%）で表した。

【0148】実施例24

数平均分子量2000のテトラメチレングリコール90g、実施例13で合成した2, 2'-メチレンビス〔6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イ

*る。温水中において市販品A又はBを配合した樹脂膜からは、紫外線吸収剤が経時的に溶出し、40時間後には紫外線吸収能力が殆どなくなったのに対して、実施例19及び実施例22で得たコポリカーボネートの吸光度は殆ど変化がなく、極めて高い耐候性を示すことが判った。

【0144】

【表4】

ル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール〕10g及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25gを用いて実施例23と同様の方法で繊維度40デニール変成ポリウレタンウレア弾性繊維を得た。得られた弾性繊維の物性を実施例23と同様にして測定したところ、破断強度68.2g/d、破断伸度566%であった。

【0149】実施例25

数平均分子量2000のテトラメチレングリコール90g、実施例14で合成した2, 2'-メチレンビス〔6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェノール〕10g及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25gを用いて実施例23と同様の方法で繊維度40デニール変成ポリウレタンウレア弾性繊維を得た。得られた弾性繊維の物性を実施例23と同様にして測定したところ、破断強度67.2g/d、破断伸度562%であった。

【0150】実施例26

数平均分子量2000のテトラメチレングリコール90g、実施例18で合成した2, 2'-メチレンビス〔6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノール〕10g及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25gを用いて実施例23と同様の方法で繊維度40デニール変成ポリウレタンウレア弾性繊維を得た。得られた弾性繊維の物性を実施例23と同様にして測定したところ、破断強度65.9g/d、破断伸度562%であった。

【0151】比較例1

数平均分子量2000のテトラメチレングリコール100g及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25gを混合し、窒素雰囲気下、85℃で3時間攪拌して両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンオリゴマーを得た。次にこの反応混合物中へ乾燥ジメチルア

セトアミド120gを加えた後、室温で攪拌し、オリゴマーのジメチルアセトアミド溶液を調製した。次にこの溶液を激しく攪拌し、予めエチレンジアミン1.9gとジェチルアミン0.5gをジメチルアセトアミド120gに溶解して調製したアミン溶液を滴下した後、3時間攪拌して粘度780ポイズ(30℃)のポリウレタンウレアのジメチルアセトアミド溶液を得た。この溶液に紫外線吸収剤Bを10g溶解して紡糸用組成液とした。さらに、この溶液をジャケット温度が220℃の乾式紡糸機に供給して繊度40デニールの弾性繊維を得た。得られた弾性繊維の物性を実施例23と同様にして測定したところ、破断強度58.7g/d、破断伸度472%であった。

【0152】試験例6～9

実施例23、実施例24、実施例25又は実施例26で得たポリウレタンウレア弾性繊維をデューサイクルサン*

*シャインウェザーメーターWEL-SUN-DC(スガ試験器(株)製、120分毎に18分間降雨)により500時間促進耐候性試験にかけた後、実施例23と同様にして破断強度を測定し、耐候性試験前の破断強度と比較した。そして次の式に従い破断強度の保持率を算出した(試験例6、試験例7、試験例8及び試験例9)。

【0153】

【数2】

$$\text{破断強度保持率(\%)} = \frac{\text{促進耐候性試験後の破断強度}}{\text{促進耐候性試験前の破断強度}} \times 100$$

【0154】一方比較例1で合成した市販紫外線吸収剤Bを含有したポリウレタンウレア弾性繊維も試験例6と同様に促進耐候性試験に供して破断強度を測定し、その保持率を算出した(比較I)。結果を表5に示す。

【0155】

【表5】

| | 促進耐候性試験後の破断強度 | 破断強度保持率 | 外 観 |
|------|---------------|---------|------|
| 試験例6 | 63.5g/d | 94% | 変化なし |
| 試験例7 | 66.8g/d | 98% | 変化なし |
| 試験例8 | 62.5g/d | 93% | 変化なし |
| 試験例9 | 61.3g/d | 93% | 変化なし |
| 比較I | 14.7g/d | 25% | 黄変 |

【0156】その結果、比較例1で製造したポリウレタンウレア弾性繊維が黄変すると共に保持率25%までその破断強度が低下したのに対し、実施例23、24、25

※5及び26で製造した変成ポリウレタンウレア弾性繊維は促進耐候性試験後も外観及びその破断強度に殆ど変化がないことが判明した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

// C09K 3/00

識別記号

弁内整理番号

104

F I

C09K 3/00

技術表示箇所

104C

(72)発明者 中野 真司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 小川 貴志

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 河野 和浩

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 赤田 充生

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内